

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭60-239434

⑬ Int. Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 昭和60年(1985)11月28日

C 07 C 53/08
B 01 J 27/13
31/28

6464-4H

7059-4G

7059-4G※審査請求 未請求 発明の数 1 (全25頁)

⑮ 発明の名称 メタノールカルボニル化法

⑯ 特 願 昭60-93953

⑰ 出 願 昭60(1985)5月2日

優先権主張 ⑱ 1984年5月3日 ⑲ 米国(US) ⑳ 606730

㉑ 発 明 者 ブラド エル スミス アメリカ合衆国テキサス州 ポートランド スターレイト 1034

㉒ 発 明 者 ジー ポール トレン ス アメリカ合衆国テキサス州 コーバス クリステイ エス モーニングサイド 301

㉓ 発 明 者 アドルフォ アグロ アメリカ合衆国テキサス州 コーバス クリステイ オツ クスフォード 4604

㉔ 出 願 人 セラニーズ コーポレ ーション アメリカ合衆国ニューヨーク州 ニューヨーク アベニユ ー オブ ザ アメリカズ 1211

㉕ 代 理 人 弁理士 齊藤 武彦 外1名
最終頁に続く

明 細 書

1. [発明の名称]

メタノールカルボニル化法

2. [特許請求の範囲]

1. ロジウム触媒を含む反応媒質中で低級アルコールを1酸化炭素と反応させて上記アルコールより炭素原子が1個多い低級カルボン酸を製造する方法において、上記反応中上記反応媒質中に少なくとも限定量の水と共に(a)上記反応媒質中反応温度において有効濃度に溶解するアイオダイド塩より成る群から選ばれた触媒安定剤、(b)上記アルコールに相当する低級炭化水素のアイオダイド誘導体および(c)上記アルコールと上記カルボン酸のエステルの各有効量を維持することを特徴とする低級カルボン酸の製造法。

2. アイオダイド塩がIa族およびIIa族から選ばれた金属のアイオダイド塩又は第4級アイオダイド塩である特許請

求の範囲第1項に記載の方法。

3. 上記アイオダイド塩がリチウムアイオダイド又はナトリウムアイオダイドである特許請求の範囲第2項に記載の方法。

4. ロジウム触媒を含み水、酢酸、メチルアイオダイドおよびメチルアセテイトおよびえられた反応生成物からの回収酢酸より成る液体反応媒質中でメタノールを1酸化炭素と反応させる酢酸の製法であって、上記反応中上記反応媒質中に少なくとも限定濃度の水と共に(a)反応温度において上記反応媒質に有効濃度でとけるアイオダイド塩より成る群から選ばれた触媒安定剤、(b)メチルアイオダイドおよび(c)メチルアセテイトの各有効量を維持することにより触媒安定性と系の生産性を維持することを特徴とする特許請求の範囲第1項に記載の方法。

5. 上記アイオダイド塩が第4級アイオダイド塩又は周期

表のⅠa族又はⅡa族金属より成る群の1員のアイオダイド塩である特許請求の範囲第4項に記載の方法。

6. 上記アイオダイド塩がアルカリ金属アイオダイドである特許請求の範囲第5項に記載の方法。

7. アイオダイド塩がリチウムアイオダイドである特許請求の範囲第6項に記載の方法。

8. 上記反応媒質の含水量を約0.1乃至20重量%に、リチウムアイオダイド含量を約2乃至20重量%に、メチルアセテイト含量を約0.5乃至80重量%に、またメチルアイオダイド含量を約5乃至20重量%に各々保ち残余は本質的に酢酸より成りかつロジウム触媒を上記反応中ロジウムとして計算して約200乃至約1000ppm濃度に維持する特許請求の範囲第7項に記載の方法。

9. 反応媒質中に約1乃至4重量%の水、10乃至20重量%のリチウムアイオダイド、14乃至16重量%のメチ

ルアイオダイド、および最適触媒安定性を望むならば0.5乃至5重量%のメチルアセテイト又は最大反応機生産性を望むならば2乃至5重量%のメチルアセテイトを含み残余が本質的に酢酸より成る特許請求の範囲第8項に記載の方法。

10. 接触的有効濃度のロジウム触媒を含みかつ本質的に水、酢酸、メチルアイオダイドおよびメチルアセテイトおよびえられた反応生成物から回収された酢酸より成る液体反応媒質中でメタノールを1酸化炭素と反応させて酢酸を製造する方法であって、上記反応経過中上記反応媒質中に約1乃至4重量%の水、10乃至20重量%のリチウムアイオダイド、0.5乃至5重量%のメチルアセテイトおよび14乃至16%のメチルアイオダイドを含み残余が本質的に酢酸より成る様維持することにより工業的に満足すべき系生産性を保ちながら最適触媒安定性を維持することを特

徴とする特許請求の範囲第1項に記載の方法。

11. ロジウム触媒の接触的有効濃度を含みかつ本質的に水、酢酸、メチルアイオダイドおよびメチルアセテイトおよびえられた反応生成物から回収された酢酸より成る液体反応媒質中でメタノールを1酸化炭素と反応させて酢酸を製造する方法であって、上記反応経過中上記反応媒質中に1乃至4重量%の水、10乃至20重量%のリチウムアイオダイド、2乃至5重量%のメチルアセテイトおよび14乃至16重量%のメチルアイオダイドを含み残余が本質的に酢酸より成る様維持することにより工業的に満足すべき触媒安定性を保ちながら最適装置生産性を保つことを特徴とする特許請求の範囲第1項に記載の方法。

3. [発明の詳細な説明]

発明の背景と従来技術

本発明はメタノールのカルボニル化法に関する。

最近用いられる酢酸の合成法の中で1973年10月80日公告のPaulikらの米国特許第3,769,329号に発表されたとおり1酸化炭素を用いるメタノールのカルボニル化法が商業的に最も有用なものの一つである。触媒は液体反応媒質に溶解又は分散したかいつれかの又は例えばメチルより化物の様なハロゲン含有助触媒と共に不活性固体に支持されたロジウムより成る。ロジウムは反応系にどんな形でも導入できる、実際に可能としても活性触媒複合物内のロジウム部分の正確な性質を確認してもあまり意味がない。同様にハロゲン化物助触媒の性質も臨界的ではない。特許権者は非常に多くの適当な助触媒を発表しているが、その多くは有機アイオダイドである。これらの化合物は安定剤としてではなく助触媒として用いられる。最も典型的且つ有用には、反応は1酸化炭素ガスが絶えず吹込まれている液体反応媒質にとけている触媒によって行なわれる。

Paulik らは液体反応媒質は触媒系と適合するどんな溶媒でもよく、また例えば反応する純アルコール又はこれと望むカルボン酸末端生成物および（又は）これら2化合物のエステルとの混合物を含んでいてもよいとしている。しかし特許権者は更にこの方法の好ましい溶媒と液体反応媒質は望むカルボン酸それ自体、即ちメタノールがカルボニル化されて酢酸を生成される場合の酢酸であるとしている。

Paulik らの説の重要点は満足な高反応速度をえるためには反応混合物中に水も存在する必要がある点である。特許権者は多数の使用できる液体反応媒質を含む多数の反応系を例示している。しかし彼らの説の一般的特徴点は実質量的の水が適度の高反応速度の達成を助けるということである。特許権者は更に含水量の減少はカルボン酸に反してエステル生成物の製造をもたらすとしている。特に主として酢酸を含む溶媒中でメタノールの酢酸へのカルボニル化を

考えまた Paulik らのいう改質された触媒を用いて、ヨーロッパ特許出願0055618号においては、この技術を用いる代表的酢酸工場の反応媒質中には一般に約14—15重量%の水が存在するとしている。この反応溶媒からの無水又は無水に近い酢酸の回収において、この相当量の水からの酢酸分離には蒸留および（又は）溶媒抽出の様な追加処理工程におけるエネルギーの実質的消費並びに水分の少ない物質処理に用いる装置に比較して処理装置の拡大を伴なうという問題点を有する。またHjortkjaerとJensen（「インダストリアルエンジニアリングケミストリー」Ind. Eng. Chem., Prod. Res. Dev. 16, 281—285（1977））は水の0から14重量%までの増加はメタノールカルボニル化反応速度を増すことを示している。14重量%以上の水によっては反応速度は変らない。

また更に下に説明するとおり、Paulik らの方法に使用

した時、特に触媒系の1酸化炭素含量が減少した時（EP 0055618）、触媒溶液から生成物を分離する蒸留操作中触媒は反応媒質から沈澱し易い。この傾向が反応媒質の含水量減少につれて増加することがここに見出された。故に適当な反応速度に十分な水をなお維持しながら水の実質的を含む反応生成物処理の経費節減のため最少水濃度で Paulik らの方法操作を試みることは自明と思われがちだが、触媒活性と安定性の維持のために認知しうる水に対する要求はこの目的に対して逆に働らく。

実質的に無水反応条件のもとでカルボン酸のアリールエステルの様な特殊溶媒を用いてメタノールの様なアルコール又はジメチルエーテルの様なエーテルをカルボン酸又はエステル誘導体にカルボニル化する他の反応系がこの分野で知られている。生成物のカルボン酸自体溶媒系の成分でありうる。この方法は1980年7月15日公告のイッシ

キらの米国特許第4,212,989号に発表されており、触媒金属はロジウム、パラジウム、イリジウム、白金、レニウム、オスミウム、コバルト、鉄およびニッケルより成る群のものである。関連特許は同一特許権者の米国特許第4,886,899号であり、ニッケル主体の触媒系を使っている。特に米国特許第4,212,989号を考えれば本発明への関連は触媒が共にロジウムを例とする様な触媒金属より成るものであり、Paulik らによって使われた有機アイオダイドの様な特許権者が助触媒としてあげたもの並びに特許権者が有機促進剤としてあげたものを伴なう。促進剤には8価窒素、りん、砒素およびアンチモンの広範な有機化合物がある。十分な促進剤は触媒金属との化学量論的配位化合物生成に使われる。溶媒が酢酸のみ又は原料メタノールと混合された酢酸より成る場合助触媒のみが使われ（促進剤なし）また完全な収率データは出されていない。しかし

この場合“多量”の水およびよう化水素が特許権者の意思に反した生成物中に発見されたといわれている。

モンサントカンパニーのヨーロッパ特許第0055618号はロジウムとアイオダイド又は臭素成分より成る触媒を用いるアルコールのカルボニル化反応において1酸化炭素欠乏状態での触媒沈殿を特定の安定剤を加えて軽減されることを発表している。そこでは14—15重量%程度の実質的量的水を反応媒質に使用している。試験した安定剤には簡単なアイオダイド塩があるが、より有効な安定剤は特に選ばれた有機化合物数種のいずれかと思われる。メチルアセテイトとアイオダイド塩の濃度が特に水の低濃度におけるメタノールの酢酸へのカルボニル化速度に影響する重要パラメーターであるとは論じていない。安定剤としてアイオダイド塩を用いた場合その量は比較的少なくまた使用するアイオダイド塩の濃度選択の主な基準がアイオダイド

活性であると述べている。

メチルアセテイトの様なエステル又はジメチルエーテルの様なエーテルをカルボニル化する無水酢酸の様な無水カルボン酸の製造はRizkallaの米国特許第4,115,444号およびErpenbackのヨーロッパ特許出願0,008,896号に発表されている。両者の場合とも触媒系はロジウム、アイオダイドおよび8価遷移元素又はりん化合物より成る。酢酸は反応溶媒系の成分であるが反応生成物ではない。少量の水は市販入手される各反応体に存在する程度まで許容されると示されている。しかし本質的には乾燥条件がこの反応系で保たれる必要がある。

Larkinsらの米国特許4,874,070号は無水である反応媒質中でロジウム、リチウムおよびアイオダイド化合物の存在においてメチルアセテイトのカルボニル化により無水酢酸を製造する方法を記載している。リチウムはリチウム

とロジウムの比率であるということである。即ち特許権者は一般に配位子として触媒のロジウム成分と共にあるよう素の量以上のよう素の過剰を用いることは好ましいとしている。一般的にいて、特許権者の説は例えばアイオダイド塩として加えられたアイオダイドは単に触媒系の先駆物質成分として働らくものと思われる。特許権者がよう化水素を加える場合彼等はそれを助触媒メチルアイオダイドの先駆物質と考えている。その様な単なるアイオダイドイオンが重要な意味をもつこともまた反応速度を増すためそれらが実質的過剰に存在することが好ましいこともはっきりした記述がない。事実としてモンサントカンパニーのEbyとSingleton(「アブライドインダストリアルキャタリスト」Applied Industrial Catalysis 1巻、275—296(1988))はアルカリ金属のアイオダイド塩はメタノールのロジウム接触カルボニル化反応における共触媒として不

アイオダイドとして添加できる。反応が本発明の関係するところとちがうものであるということは別として、リチウムがアイオダイドの様な特殊形であるということそれ自体重要であるという発表はない。その様なアイオダイドイオンが意味深いという記述はない。

総括してメタノールの様なアルコールをカルボニル化して酢酸の様なカルボン酸を生成する分野における最近の技術は極めて安定した触媒系を維持した液体反応媒質中で低含水量条件のもとで工業的に好ましい転化速度をえてそれにより極めて含水量の少ない酸生成物を回収する経費と投下資本費を最少にできる様な簡単な方法に未だに欠けている。

したがって本発明の目的はメタノールの様なアルコールをこれまで適当と思われていたよりも低含水量をもつ液体反応媒質を使って酢酸の様なカルボン酸誘導体にカルボニ

ル化できる様な反応方式を提供することにある。反応媒質の含水量に関係なく改良された安定性をもつ、即ちそれから固体触媒が沈殿しにくい様な触媒系を提供することも他の目的である。従来使われた高含水系に比べて好ましくない副成物、プロピオン酸、2酸化炭素および水素生成の実質的減少を特徴とする触媒系を提供することも関連目的である。他の目的は以下の記載から明らかとなるであろう。

発明の構成

一般に本発明はアルコールをそれよりも1炭素原子を多くもつカルボン酸に転換する従来のロジウム接触カルボニル化の改良法である。特に本発明はメタノール(MeOH)からの酢酸(HOAC)の生成に関する。反応媒質中にカルボニル化されるアルコールのエステルとカルボニル化反応の酸生成物およびアルコールに相当する炭化水素のハライド誘導体、特にアイオダイドを存在させる。故にメタノール

ロジウムアイオダイドが好ましい。しかし反応媒質中反応温度において有効濃度にとけるどんなアイオダイド塩も使用できる。例えばホスフィンの様な特定配位子は必要ない。

本発明は広義には上記のとおりであるが、その好ましい実施態様は特に低水濃度においてアイオダイド塩とエステルの間に相互作用があるという発見に基づく。即ちこれら名をあげた各成分がある特定濃度で存在する場合最適結果がえられる。一般的にいて、アイオダイド塩は従来法によって必要であると示唆されているよりも高い濃度で使われる。アイオダイド塩と合成される酸のメチルエステルの比較的高濃度使用によって、液体反応媒質が水を広く簡単に水の“限定濃度”と定義できる程低い約0.1重量%程度の濃度で含む場合でさえ驚く程の触媒安定性と反応機生産性がえられる。従来法はこの低水条件のもとでの操作はあえて示唆するとすれば殆んど又は全く酢酸を生成しないこ

ろが酢酸にカルボニル化される反応系においてエステルはメチルアセイト(MeOAC)であり、またハライドはメチルハライド、特にメチルアイオダイド(MeI)である。ロジウムは接触的有効濃度で存在する。

本発明は主として反応媒質中にアイオダイドイオンの特定濃度も保ちながら酢酸を特定割合にする場合反応媒質中にロジウムの接触的有効量と共に少なくとも一定濃度の水(しかし下記するとおり予想外に低い)をメチルアセイトおよびメチルアイオダイドと共に保つことによってEP 0055618に記載のとおり反応媒質中極めて低い水濃度(約1.4又は1.5重量%水を保つ一般工業慣例にも拘らず)においてさえ触媒安定性とカルボニル化反応機の生産性が驚くべき高水準に保持できるという発見にある。メチルアイオダイド又は他の有機アイオダイドであるアイオダイド以上のアイオダイドイオンは簡単な塩として存在する。リ

とを示唆しているといえる。更に今や酢酸生成物回収目的の蒸留が反応容器自体内に保たれた環境においてロジウムに安定化影響をもつ配位子である1酸化炭素を触媒から除去する傾向がある様な方法の生成物回収工程中特にロジウム触媒の安定性が非常にわるかったことが発見された。

詳細な説明と好ましい態様

次の記述はメタノールのカルボニル化による酢酸製造に関する。しかし上述したとおり、この技術はメタノールより高級の同族体のカルボニル化による酢酸より高級の同族体であるカルボン酸の製造に応用できるのである。

使用できる反応系は下に説明する様に液体反応媒質の組成調節以外変化なく本改良法に使用されるが、この反応系は(a)液相カルボニル化反応機、(b)いわゆる“フラッシュ”および(c)“メチルアイオダイド—酢酸分離塔”より成る。代表的なカルボニル化反応機は反応液内容物が自動的に一

定水準に保たれる攪拌オートクレーブである。この反応機に連続して新メタノール、反応媒質中に水の少なくとも有限濃度を保つに十分な水、フラッシャー底からの循環触媒溶液、およびメチルアイオダイドー酢酸分離塔の頂部からの循環メチルアイオダイドとメチルアセタイトが供給される。別法として蒸留系が粗酢酸を回収し触媒溶液、メチルアイオダイドおよびメチルアセタイトを反応機に循環する手段となる限りは蒸留系を使用できる。1 酸化炭素は、内容物を攪拌するために使う攪拌機のすぐ下で連続してカルボニル化反応機に導入される。もちろん1 酸化炭素はこれによって反応液全体に分散される。ガス放出流はガス副成物生成を防ぎまた1 酸化炭素分圧を与えられた全反応機圧に保つため反応機の頂部から放出される。反応機温度は自動的に調節されまた1 酸化炭素は一定全反応機圧を保つに十分な速度で供給される。1 酸化炭素の反応機内分圧は典型的

には約2乃至80絶対気圧、好ましくは約4乃至15絶対気圧である。副成物の分圧と含有液の蒸気圧のため反応温度約150乃至250℃において全反応機圧は約15乃至45絶対気圧である。反応機温度は約180乃至220℃が好ましい。

生成液はカルボニル化反応機からその中で一定レベルを保つに十分な速度で引出されフラッシャーにその頂部と底の中間点から入れられる。フラッシャーで触媒液は底流（主として酢酸でロジウムとアイオダイド塩を含み少量のメチルアセタイト、メチルアイオダイドおよび水がある）として引出され、一方フラッシャーのオーバーヘッドは大部分酢酸より成りメチルアイオダイド、メチルアセタイトおよび水を含む。フラッシャー頂部から1 酸化炭素の1部と共にメタン、水素および2 酸化炭素の様な副成ガスが出る。

メチルアイオダイドー酢酸分離塔の底から引出された生成酢酸（それはまた底に近い側流としても引出すことができる）は次いで望むとおり最終精製のため引出される。その方法はこの当業者には明らかでありこの発明の範囲外である。メチルアイオダイドー酢酸分離機からのオーバーヘッドは主としてメチルアイオダイドとメチルアセタイトより成り、新メチルアイオダイドと共にカルボニル化反応機に再循環され、新メチルアイオダイドはカルボニル化反応機中で液体反応媒質中のメチルアイオダイド濃度を保つに十分な速度で供給される。新メチルアイオダイドはフラッシャーとカルボニル化反応機排出流への損失を補償する必要がある。

第1 反応調整法は反応機の液体内容物と反応機上部空間内ガス中の1 酸化炭素を連続的に分析し、これらの分析に基づいて特定反応媒質組成を保つ様1 酸化炭素、水、メタ

ノールおよびメチルアイオダイドの流量を調節することより成る。メタノールのカルボニル化反応機への添加はその内容物のメタノール分析ではなくむしろメチルアセタイト含有量分析に基づくことを更に説明する必要がある。メタノールの大部分はカルボニル化反応機に入るや否や殆んどメチルアセタイトに転化するのである。

上記系の最適性能を保つため満たす必要がある2基準がある。これはロジウム触媒がフラッシャー操作経過中沈殿しない様な安定触媒系の維持をこえることである。第1に単位時間単位容量当り又は反応機に含まれる液体反応媒質重量当り生成された酢酸量によって測定したときカルボニル化反応機自体の高生産性を保つことが望ましい。これは“反応機生産性”又は“反応機空間時間収率”といってもよいだろう。（現在ある様な技術は反応機生産性を保つ必要を認めるが、この目的に到達する本発明の方法を教えていない。）

第2に本発明の改良法はカルボニル化反応機と生成物回収系の両方を含む総合装置における最終回収濃酢酸によって測定したとき最適生産性維持を意図している。メチルアイオダイドー酢酸分離機又は同様のものを含む生成物回収系の詳細は本開示に直接関連しないが、水が粗酢酸の好ましくない成分であり、またこの液流中水が多い程操作経費が増加し生成物回収—精製装置の必要投下資本が大きくなることは当業者の誰もが認めるであろう。故に“反応生産性”の他に“装置生産性”も考えられるべきであり、“装置生産性”は水をメチルアイオダイドー酢酸分離塔の残渣から排除する程度による。この液流が乾燥している程、反応生産性が保たれている限り全装置生産性はより高くなるであろう。

本発明の改良法は最適反応生産性および最適全装置生産性の両方の維持にある。基本的にこの技術分野の現状は上

この効果は下記表Iに示しており、反応媒質の内容物を表に示すとおり変化させた5パイロットプラント試験の結果を示しており、えられた空間時間収率は使用した触媒系の測定効果の基準である。各々の場合表の空間時間収率(STY)はカルボニル化反応機中に含まれる反応媒質のリットル当り毎時当り生成酢酸のグラム—モルで表わし、反応媒質の容量は室温、空気を吹込まぬ状態でとったものである。パイロットプラントは前記のとおり操作した。即ち攪拌オートクレーブのあとに2生産物回収系蒸留工程があり操作調整方法は前記のとおりであった。すべての場合反応機温度は約190乃至195℃であった。全反応機圧は約28絶対気圧であり、1酸化炭素分圧は約8—12絶対気圧であった。各々の場合、表に示していないが液体反応媒質の残りは酢酸であった。少量の他成分ももちろんあった。反応速度は直接ロジウム濃度に比例するので、またちがった

記の様な反応と主生成物回収系から初めに回収された粗酢酸中にもたらされる望ましくないほど高い含水量を伴う液体反応媒質中の比較的高含水量の受入れを許容している。

前に説明したとおりこの分野の現状によるカルボニル化反応速度は米国特許第3,769,829号、EP005618およびHiortkjaerとJensen(1977)によって教えられたとおり反応媒質中の水濃度に非常に関連している。即ち水濃度が約14—15重量%よりも下に減少したとき反応速度は減少する。触媒はまた低1酸化炭素分圧の操作流中にある場合不活性下と沈殿をより受け易くなる。しかし今や特に低水濃度においてメチルアセテイトとリチウムアイオダイドの様なアイオダイド塩の間にある相乗作用を用いることによって約14重量%以下の水濃度(含水量14重量%以上では反応速度は特に水濃度には依らない)において酢酸増加生産能力がえられることが発見されたのである。

試験を比較できる様、下に議論した試験におけるSTYは別にはっきり示さない限りロジウム400ppmに標準化されている。

表 I

一般条件

試 薬	試験(a)	(b)	(c)	(d)	(e)
	高水分 LiI なし 低 MeOAC	低水分 低 LiI 低 MeOAC	低水分 LiI なし 高 MeOAC	低水分 高 LiI 低 MeOAC	低水分 高 LiI 高 MeOAC
水、重量%	14	4	4	4	4
MeOAC、重量%	1	1-1.5	4	1	4
LiI、重量%	0	2.5	0	20	20
Rh、ppm	400	400	400	400	400
MeI、重量%	14	18-15	14	14	13.5
STY	16.9	5.2	10.4	11.0	15.8

上表から従来法の代表的の高含水量の試験(a)は16.9のSTYを示したことがわかる。含水量を4重量%に減少し、メチルアセタイトを少し増加したが他成分を本質的に変えなかった試験(b)においては僅か5.2のSTYがえられた。低水分、リチウムアイオダイドなし、高メチルアセタイトおよびメチルアイオダイド不変の試験(c)においてSTYは僅か10.4であった。試験(d)においてリチウムアイオダイド含量を増し水をなお4重量%の低い水準においた場合STYは試験(b)においてえたよりも高水準となった。水をなお4重量%の比較的低下水準としリチウムアイオダイドとメチルアセタイトの両方を増した試験(e)においてSTYは15.8となり高含水量を用いた試験(a)と本質的に同じSTYとなった。

前記比較試験からえた結論は低水濃度のもとでメチルアセタイトとリチウムアイオダイドの各々の比較的高濃度の

場合にのみそれらの成分が速度促進剤として働くことまた両成分が同時にあるとき促進が大きいことである。これは従来技術で認められていない。またリチウムアイオダイドの濃度がこの種の反応系においてハライド塩の使用量が従来小さかったのに比較し全く高かったこともわかるであらう。

今やメチルアセタイト濃度約2重量%以上を含む試験においてリチウムアイオダイドが反応速度を増すに必要なばかりでなくまた高メチルアセタイト濃度がロジウム安定性に対する悪影響のため高水濃度においてさえロジウム触媒安定化に必要であることが発見されたのである。例えば反応媒質中14重量%の水と共に15重量%のメチルアイオダイドを使いリチウムアイオダイドを使わず触媒として320-240ppmのロジウムを使い200℃で行なった実験において反応媒質中メチルアセタイト平均濃度2重量%

においてロジウム沈殿損失は毎時ロジウム濃度約12 ppmとわかったが、他の反応成分が実質的に変わらないでメチルアセテイト含量僅かに約1重量%であった時ロジウム損失は毎時1.3 ppm又はそれより少なかった。これは再びメチルアセテイトの反応促進効果が比較的高濃度のアイオダイド塩との関連において最も実現されたことを示している。これは従来技術では認められていなかったことである。

上記したとおり反応を連続操業パイロットプラント反応系の代りにバッチオートクレーブで行なう試験をいくつか行なった。これらの試験で適当な耐蝕金属のオートクレーブにロジウムトリアイオダイド(代表的に生成混合物中ロジウム含量200乃至500 ppm)、メチルアイオダイド14乃至19重量%、試験された濃度の水、試験された種々の量の安定剤、メタノール15 mlおよび酢酸40乃至60 gを装入した。オートクレーブを密封し1酸化炭素分

圧約28.2絶対気圧の圧力とし圧力を25℃で検査した。次いでオートクレーブの1酸化炭素をしづかに排出した後1酸化炭素の4.4絶対気圧で2回フラッシュさせた。オートクレーブを次に1酸化炭素で11.2絶対気圧とし185乃至195℃に加熱した後オートクレーブの攪拌機をまわした。オートクレーブを更に1酸化炭素で28.4絶対気圧とし、理想ガス法則を1酸化炭素に適用されると仮定して時間に対する1酸化炭素の消費量を監視して反応速度を測定した。1酸化炭素吸収対時間のプロットから反応速度を決定し、えられた結果を1酸化炭素における理想ガス行動を仮定してカルボニル化反応速度に変えた。この方法は一般に反応安定剤として有機陽イオンをもつものもある数種のアイオダイド塩の使用効果研究に使用した。

上記したとおり連続パイロットプラントとバッチ反応系の両者を用いて今や含水量、アイオダイド塩、メチルアセ

テイトおよびメチルアイオダイド間の相互作用が下表に示すとおりであると測定されている。表には触媒安定化と反応速度向上の両方をえるための広範囲と好ましい又は最適の範囲の両方が示されている。“好ましい”範囲は上に説明したとおり主生成物回収系を含む全方式の最適性能という点から好ましいものである。推奨濃度は1例外のほかは安定化と速度向上の両方について同じであるとわかるであろう。1例外とはメチルアセテイトの“好ましい”範囲が触媒安定化に対し0.5—5重量%であるが、最適速度向上に対し2—5重量%であることである。もちろん大ざっぱにいえばこれはいずれの場合も0.5乃至5重量%の範囲で満足であることを意味するが、与えられたプラント操業状態において最大をねらうことが触媒安定化であるか最高速度向上であるかによって、最高速度向上を求めている場合は望むメチルアセテイト範囲の下限はより少し高い。

表 II

	安定化		速度向上	
	広範囲 重量%	好ましい 重量%	広範囲 重量%	好ましい 重量%
H ₂ O	0.1—20	1—4	0.1—20	1—4
無機 アイオダイド (LiIとして)	2—20	10—20	2—20	10—20
MeOAc	0.5—30	0.5—5	0.5—30	2—5
MeI	5—20	14—16	5—20	14—16
HOAc	残り	残り	残り	残り
Rh(ppm)	200—1000	300—600	200—1000	300—600

上述した処を反復するに、従来の実施法に比べて含水量が全く低くまたアイオダイド塩含量が全く高いことが認められるであろう。推奨されたメチルアセテイト濃度の上限もまた市販触媒液(EP0055618)にあるとおり計算できるものよりも高い。

反応媒質中のリチウムアイオダイド濃度と含水量の間の

相互関係は一連のバッチ試験で研究された。その中で反応媒質中水2重量%に対し媒質中のリチウムアイオダイド含量を約0.0モルから約1.5モル(20重量%)まで変えてえた結果を媒質中水14重量%でえた結果と比較した。メチルアイオダイド濃度14重量%、反応温度190℃また反応媒質のロジウム含量は472 ppmであった。これらのバッチ試験の初めのメチルアセテイト含量は27重量%であった。連続操業ではずっと低い方がよい。水14重量%でリチウムアイオダイド含量が減少した時、空間時間収率も減少した、即ちリチウムアイオダイド濃度1.5モル(20重量%)において毎時リットル当り20モルからリチウムアイオダイド濃度約0.8モル(11重量%)において毎時リットル当り約12乃至13モルに下った。結果点はちらばっており、リチウムアイオダイドが全くない場合、空間時間収率は約13と示された。速度対リチウムアイオダ

含量を0から最大約3.0モル(33重量%)まで変えた。すべての場合メチルアイオダイド含量14重量%、含水量2重量%、温度190℃、およびロジウム含量236 ppmであった。リチウムアイオダイド含量0.17モル(2.5重量%)の場合空間時間収率はメチルアセテイトのない時の0から次第に増加してメチルアセテイト含量約26重量%の時の毎時リットル当り約7モルまで上った。直角軸にプロットしたとき曲線はゆるやかに中高となって上昇した。リチウムアイオダイド含量1.5モル(20重量%)の場合空間時間収率はメチルアセテイト0の時の0からメチルアセテイト含量約33重量%の時の毎時リットル当り約14モルまで増加した。即ちメチルアセテイトが約33重量%の時のリチウムアイオダイド1.5モル(20重量%)の使用はリチウムアイオダイド0.17モル(2.5重量%)を用いた時えられた条件と比較して空間時間収率を約2倍した

ド濃度の曲線は水2重量%におけるよりも高含水量においてよく明らかにされなかった。

水2重量%でリチウムアイオダイドの効果は著しかった。リチウムアイオダイド約0.2モル(27重量%)において空間時間収率は毎時リットル当り7モルであり、これはリチウムアイオダイドの増加と共にほぼ直線的に空間時間収率毎時リットル当り21モルまで増加し、その時リチウムアイオダイド濃度は約1.5モル(20重量%)であった。故にリチウムアイオダイド含量を増すことにより水14重量%におけると実質的に同じ空間時間収率が水2重量%でえることが可能で、好ましい低含水量条件で操作するプラント能力の明白な向上がえられた。

メチルアセテイトとリチウムアイオダイド含量の間の関係を3組のバッチ試験で検べた。各々の場合一定リチウムアイオダイド含量において反応媒質中のメチルアセテイト

ものである。

リチウムアイオダイド(代表的金属アイオダイド塩)と有機陽イオンをもつ代表的塩、N-メチルピコリニウムアイオダイド(NMPI)とのちがいがあればその差異を研究するため他の一連の試験をした。NMPIは3-ピコリンをメチルアイオダイドで第4級化して生成した。反応媒質はNMPI、水2重量%、遊離メチルアイオダイド14.4%、メチルアセテイト27重量%を含み残余は酢酸であった。またロジウム472 ppmを含んでいた。反応温度は190℃であった。リチウムアイオダイド又はNMPIの両方の濃度範囲約0.2モルから約0.8モルにわたり、反応空間時間収率対リチウムアイオダイド又はNMPIのモル濃度のプロットは与えられたリチウムアイオダイドモル濃度でえられた空間時間収率は同濃度のNMPIの場合と比較して差がなかった。調整要素であるものはアイオダイドイオンの

濃度でありまたアイオダイドの与えられたモル濃度において陽イオンの性質はアイオダイド濃度の影響ほど著しくな
 いことは認められるであろう。金属アイオダイド塩又は有機
 機陽イオンをもつアイオダイド塩のいずれもその塩が反応
 媒質中に十分溶解し望む程度の安定化アイオダイドを生成
 する限り使用できる。アイオダイド塩は有機陽イオンをも
 つ第4級塩又は無機陽イオンをもつアイオダイド塩、好ま
 しくは1975-1976年オハイオ州クリーブランド市
 CRCプレス出版の"Handbook of Chemistry and
 Physics"(第56版)に記載の周期表Ia族とIIa族金
 属より成る群の金属のアイオダイド塩でもよい。特にアル
 カル金属アイオダイドが便利で、リチウムアイオダイドが
 好ましい。

実施例 1

次の試験は攪拌反応機より成る連続操業装置で行なった。

この液にロジウムトリアイオダイドをとかして製造した。

操作中反応機温度を約189乃至191℃に保った。圧
 力は約2.8絶対気圧に保った。1酸化炭素は攪拌羽根の下
 の散布器から入れ連続排出ガスは毎時約15ℓ(室温大気
 圧)を反応機上部にある蒸気空間の上部から引出した。1
 酸化炭素の反応機頭空間中の分圧を約1.3絶対気圧に保っ
 た。

反応機内液水準を調節することによって液体反応生成物
 を連続して引出し約2.4絶対気圧の頭圧で操作する単一
 レイフラッシャーのトレイに供給した。フラッシャーに供給
 された液のうち約35%は上に引出されて更にメチルアイ
 オダイド-酢酸分離塔中で再蒸留され、一方残りは塔の下
 から引出されカルボニル化反応機に戻される。この液流は
 多量の酢酸と触媒を含んでいた。

メチルアイオダイド-酢酸分離塔は20トレイをもち、

生成物はそれから連続的に引出され前記方法で処理された。

カルボニル化反応機は室温泡のない状態で測定して約

1800mlの液体反応媒質を入れていた。試験中その内容
 物は定期的に分析され、その分析は液体反応媒質中メチル
 アイオダイド約1.3乃至1.6重量%、メチルアセテイト4
 乃至5重量%、リチウムアイオダイド1.9乃至1.9.5重量
 %、水4乃至5重量%、およびロジウム310乃至335
 ppmに保つ様な風に反応機に入る数液流を調節するに使わ
 れた。反応媒質の残りは酢酸であった。試験開始前カルボ
 ニル化反応機には先づ水約1.6重量%、メチルアイオダイ
 ド1.2重量%、メチルアセテイト0.7重量%、残余は酢酸
 およびロジウムカルボニルアイオダイドの形のロジウム約
 400ppmを含む混合物を装入しておいた。ロジウム化合
 物は15-20重量%の水を含む酢酸に約110℃で約1
 絶対気圧又はそれ以上の圧力で1酸化炭素を吹込みながら

上記フラッシャーからのオーバーヘッドは下から15番目の
 トレイに入れられる。この分離塔は頭圧1絶対気圧および
 還流比1:1で操作された。この塔に初めに入れられた供
 給液のうち約60%が上にとられてカルボニル化反応機に
 再循環された。この液流は多量のメチルアイオダイドと少
 量のメチルアセテイトを含んでいた。カルボニル化反応機
 中に望むメチルアイオダイド含量を保つに必要なであった様
 な補償メチルアイオダイドを循環流がカルボニル化反応機
 に戻される前循環流に入れた。メチルアイオダイドを入れ
 る割合は反応機とフラッシャーを出る排出流の定期的分析
 によって設定し、これらの操作損失を補うに十分なメチル
 アイオダイドを入れた。またこの液流にカルボニル化反応
 機に入る直前反応機液体媒質中の望むメチルアセテイト含
 量を保つに十分なメタノールを加えた。(メタノールは反
 応機に入ると直ちにメチルアセテイトに変えられる。)反

反応機中望む含水量を保つに必要な様な水もまたこのメチル
アイオダイド循環流と共に入れた。

蒸留液流中に回収された水は反応機に戻すとよい。反応
における水の消費は極めて少ない。生成物回収系中どの点
においても水相が生成するならばそれは多分反応機に戻す
必要のあるメチルアイオダイドを含んでいるであろう。

メチルアイオダイド酢酸分離塔からの残渣流は粗酢酸
生成物として引出され更に望むならば本発明範囲外の普通
の方法で精製される。前述したとおり操作の主目的はこの
点で僅少の水を含む粗酢酸の生成であった。

上記したとおりの操作をする系に使うメチルアイオダ
イド酢酸分離塔の下から引出された粗酢酸生成物の酢酸
のSTYはカルボニル化反応機中に含まれる室温で測定し
た液体反応媒質のリットル当り毎時酢酸14グラムーモル
(純酢酸と計算して)であった。粗酢酸の含水量は約4乃

至7重量%であった。これはカルボニル化反応機が反応媒
質中約15重量%の含水量で操作する従来の普通実用法に
よる同一ロジウム濃度における含水量20乃至25重量%
およびSTY1.3と比較される。

カルボニル化反応機の内容物の定期分析が示すとおり、
従来法のとおりアイオダイド塩なしの溶液を使うわれわ
れの経験は重大な触媒損失問題を予告させたであろうが、
フラッシャー塔と触媒液をこの塔からカルボニル化反応機
まで再循環する移送管中の触媒の反応媒質からの沈殿は非
常に少ない。

他のアイオダイド塩を用いる場合、調整要素は使用塩が
なにであれそれによって供給されたアイオダイド部分の濃
度である。即ちリチウムアイオダイドの与えられた濃度で
えられる利点はまたモル当量アイオダイド濃度が効果ある
と知られている与えられたリチウムアイオダイド濃度でえ

られるところと同じである様な濃度で他のアイオダイド塩
が使われた場合それらによってえられるであろう。

上記低水法によって反応系を操作する予想外の効果はま
た酢酸生成物中にその存在が種々の理由からいやなもので
ある副成物プロピオン酸生成率が非常に減少(1桁ちがう)
する点である。再び従来の比較的高水操作条件と比較すれ
ばもちろん好ましくない反応生成物水素と2酸化炭素生成
率の実質的減少である。これらは1酸化炭素と水から水一
ガス移動反応によって生成される。次表は水4乃至5重量
%の上記条件においてえられるプロピオン酸(HOPr)、2
酸化炭素および水素の収率を従来の反応系(アイオダイド
塩なし)における水14乃至15重量%を用いてえられた
これらの収率と比較している。反応媒質中のメチルアセテ
イト含量は高水媒質中約1重量%、低水媒質中約4重量%
であった。

表 III

反応機 H ₂ O	生成 CO ₂ モルCO ₂ /100 モルHOAC	生成 H ₂ モルH ₂ /100 モルHOAC	HOPr ppm	MEOH 基準酢酸 収率%
14-15% (アイオダイド 塩なし)	2.3	1.9	1435 (1)	99 (2)
4-5% (上記アイオ ダイド塩)	0.2	0.1	91 (1)	99 (2)

註(1) MeI-HOAC 分離機底からの酸生成物中、

(2) ほぼ実験誤差限界内。計算した収率は“低水”の
場合の方が稍高かった。

実施例 2

他のアイオダイド塩は反応媒質中同じアイオダイド部分
濃度においてリチウムアイオダイドと同様有効である。例
えば実施例1に記載の連続反応系における試験をナトリウ
ムアイオダイドについて行なった。操作は実施例1におい
てリチウムアイオダイドについて記載したと同じ方法で行

なったが、リチウムアイオダイドと比べてナトリウムアイオダイドの限られた溶解度のためアイオダイド濃度は減少し、試験は下表Ⅳのとおり条件で行なった。反応媒質は下表のとおりであり、各表の場合生成酢酸はバランス量であった。

表の結果はアイオダイド部分の同濃度においてナトリウムアイオダイドはリチウムアイオダイドによってえられたと同じよい結果を示した。即ち精度標示限界内で結果は同じであった。従来法の特徴である高水濃度を用いアイオダイド塩なしの場合酢酸空間時間収率はより少し高いが、これは水4重量%の代りに14重量%を含む粗反応媒質で回収系を作業しなければならない損失をもつことを考慮に入れる必要がある。また本発明の実際応用において、アイオダイド濃度はナトリウムアイオダイドの溶解度特性が実際に好ましいと思われる高濃度使用を阻むナトリウムアイオ

ダイドの適合性を保つために本実施例に使用できた最大濃度である表示9.4重量%よりも高かったことも留意すべきである。

表 Ⅳ

助触媒/安定剤 アイオダイド塩	NaI	LiI
無機アイオダイド(重量%)	9.5	9.4
温度(℃)	190	190
水(重量%)	4.0	4.0
メチルアイオダイド(重量%)	12.2	12.1
メチルアセテイト(重量%)	3.1	3.1
ロジウム(ppm)	400	400
酢酸STY(モル/ℓ、時)	14.3	12.7
2酸化炭素STY(モル/ℓ、時)	0.39	0.35
プロピオン酸生成率 (ポンド/MMポンド酢酸)	150	109
ロジウム損失(ppm/時)	0.75	0.73

種々のアイオダイド塩使用の効果は下表Ⅴに示してある。

これらのデータはすべて前記のとおり操作したパッチオートクレープで行なった試験からのものである。これらのデータは他のアイオダイド塩がリチウムアイオダイドと同じ様な促進作用をもつことを示している。図9は種々の特殊アイオダイドの安定化作用を示している。しかし反応媒質が通常操作温度よりもずっと低く冷却された場合これらの多くはあまり高い溶解度をもたない。リチウムアイオダイドはその溶解度の非常によい特性のためやはり好ましいものである。

表 Ⅴ

種々のアイオダイド源によるメタノールカルボニル化の割合

パッチオートクレープ法 28.5絶対気圧、190℃

装入：MeI 19重量%、Rh 472 ppm、

MeOAc 27重量%、I⁻ 0.75M(LiI10重量%に同等)

表 Ⅴ(続き)

塩	H ₂ O 2重量% STY	H ₂ O 4-5重量% STY	溶解性
塩なし	3.0	10.9	
LiI	12.2	14.8	溶解性
NaI	8.8	—	溶解性
KI	11.2	13.2	部分溶解性
RbI	—	4.3	溶解性小
CsI	—	—	不溶解性
MgI ₂	10.7	12.7	部分溶解性
CaI ₂	17.2	—	溶解性
SrI ₂	7.0	—	溶解性
BaI ₂	11.2	15.9	溶解性
CoI ₂	12.6	—	溶解性
SbI ₃	—	—	不溶解性
ZnI ₂	5.1	11.5	溶解性
SnI ₂	1.3	—	溶解性
FeI ₂	3.8	13.5	部分溶解性
LaI ₃	—	16.7	部分溶解性
NiI ₂	—	3.5	不溶解性
MnI ₂	8.9	—	溶解性

塩	表 V (続き)		溶解性
	H ₂ O 2重量% STY	H ₂ O 4-5重量% STY	
NMPI	10.1	—	溶解性
(Ph)(CH ₃) ₂ N ⁺ I ⁻	6.1	—	溶解性
Bu ₄ N ⁺ I ⁻	7.1	—	溶解性
(Et)(Ph) ₂ P ⁺ I ⁻	8.9	—	溶解性
NH ₄ ⁺ I ⁻	4.67	—	不溶解性

前記実施例は単に例証のためのものであり、本発明の範囲内で多くの変更もできるのである。特に本発明の中心は反応機生産性の損失を防ぎながら従来法と比べて低含水量をもつ生成混合物を生成する様カルボニル化反応機自体を調節することにあるのである。上に示した生成物回収系は工業的に応用できるが本発明を示しながら調節容易のため特に選ばれたものである。蒸留において引出したカルボニル化反応媒質を循環触媒流、粗酢酸生成流およびメチルアイオダイドとメチルアセテイトより成る循環流（単数又は

1.8気圧を加えロジウムをとかず様油浴中で130—150℃に加熱した。1酸化炭素をガス導入管から毎分47mlづつ溶液中にバブルさせながら背圧調節装置によって望む一定圧に保った。1時間後1酸化炭素を窒素に置換し全圧力を約1気圧に下げた。これは安定性実験の初回と思われた。試料は採取場所からとられ5—10分間遠心分離させて透明分離液は溶解性ロジウム含量について分析された。

さて付図に示された情報について番号順に考えてみる。

図1から9まではバッチ実験結果を示している。図1は反応系の含水量減少が反応空間時間収率を減少すること、しかし反応媒質中高リチウムアイオダイドと共に高メチルアセテイトとメチルアイオダイドを使って驚くべき低水濃度においてよいカルボニル化速度がえられることを示している。それはまたバッチオートクレーブと連続装置でえられる結果の一致を示している。図2はリチウムアイオダ

複数)に分けるために操作計画者がその状態で信頼できる経済的な最適操作と考えるところを選択できる様な多くの別法が容易に予見できることは熟練者には明らかであろう。

図1—25は本発明の実施に取扱いが重要である操作の多くのパラメーターの相互作用を記載している。これらの図のいくつかはバッチオートクレーブで行なった試験（操作は前記した）の結果を記載しており、いくつかは連続パイロットプラントで行なった試験（操作は前記した）の結果を示しており、またいくつかは特に触媒安定性研究のため工夫したバッチ操作ガラス容器中でえた結果に基づいている。この容器はガラスパイプから加工された並んだ2容器より実際に成り約2気圧を超えない圧力と150℃で操作する様設計されていた。試験をするに各ガラス容器は先づ望む重量のロジウム(RhI₃の様な塩として)、HI、酢酸、水および安定剤を装入した。両容器に1酸化炭素で約

ド濃度増加と共に空間時間収率の増加することを示している。特に高水濃度において少しデータにバラツキがあるが、リチウムアイオダイド濃度増加が反応速度への水濃度減少の悪影響があるであろうものの緩和を示している。水低濃度（2重量%）におけるアイオダイドの効果はよく説明されまた感動的である。

図3はメチルアセテイト濃度が重要要素でありまたそれがリチウムアイオダイド安定剤使用と関係あること示している。リチウムアイオダイドがあってもなくても、メチルアセテイト濃度の10重量%までの増加は空間時間収率を増すが、反応媒質中に20%リチウムアイオダイドがあるを与えられたメチルアセテイト濃度における空間時間収率は低水濃度においてさえリチウムアイオダイドがない場合認められるものの約倍である。

図4は反応媒質中リチウムアイオダイド濃度変化に対し

てメチルアイオダイド濃度の重要性を示している。リチウムアイオダイドなしでメチルアイオダイド濃度増加と共に空間時間収率は増すが、それは比較的小さい。混合物中リチウムアイオダイド2.5重量%では空間時間収率はない場合より高いが、しかしなおメチルアイオダイドによることを示している。リチウムアイオダイド11重量%において空間時間収率はより高いが、なおメチルアイオダイドの増加と共に増加を示している。

図5は驚くほどではないが、反応媒質中のロジウム濃度増加と共に空間時間収率が增加することを示している。それはしかし更にリチウムアイオダイドがない場合結果は最もわるく、リチウムアイオダイド2.5重量%でよりよくなり、(ここに示した範囲内で)リチウムアイオダイド濃度14重量%の場合最良となることを示している。

図6は反応媒質中の水増加はロジウム触媒沈殿速度を減

(この場合アイオダイド)であることを示している。特に例えばアイオダイド約0.28モル濃度においてアイオダイド源の如何にかかわらず毎時当り(低)ロジウム損失は本質的に同じであることに留意すべきである。

図10および11-25は前述した連続装置運転からえたデータを示している。図10自体は高メチルアセタイトと共に高リチウムアイオダイドが空間時間収率への反応媒質中の水濃度減少の悪影響を打消すことを示している。リチウムアイオダイド16乃至21重量%とメチルアセタイト4重量%を使って反応媒質中水2重量%においてえられる空間時間収率は例えば約10重量%の高水濃度および1重量%のメチルアセタイトと0-2.5重量%のリチウムアイオダイドにおいてえられるものと同じ様に高いことがわかるであろう。ついでながら図10に示したメチルアセタイト4重量%条件におけるデータ点についてリチウムアイ

オダイド濃度範囲があることを説明する必要がある。これは定常状態リチウムアイオダイド含量がリチウムアイオダイドと反応機水およびメチルアセタイト含量の変化によって影響をうけるリチウムアセタイトとの間の平衡によって決定されるという事実による。これはあとの図20で示されるであろう。

図11は反応速度がリチウムアイオダイド高濃度において水濃度によること、しかし1重量%水において高リチウムアイオダイドの使用は反応速度をリットル一時当り約10乃至12モルまで増した約2重量%以上の水において高リチウムアイオダイド使用は空間時間収率を水8重量%以上でえられたもの(図10)と殆ど同様に高いことを示している。

図9はパッチオートクレーブでえたデータに基づいて反応触媒安定化における重要要素であるものがハライド部分

少することを示している。図6にはまたリチウムアイオダイド添加によるアイオダイド部分の増加は与えられた水素アイオダイドと水濃度における反応触媒のロジウム沈降速度を減少することを示している。図7は低(3重量%)水濃度と2温度(130℃と150℃)におけるリチウムアイオダイドの安定化効果を示している。低温において約6重量%リチウムアイオダイドは15重量%水を含み安定剤を含まない反応媒質を用いてえられる様なよい触媒安定性となる。高温においては約15重量%リチウムアイオダイドが適当である。図8においてはリチウムアイオダイドのないとき上記組成をもつ反応媒質中8時間又はそれ以内の後溶液中に極めて少量のロジウムが残ることが示されている。

図12と13は反応媒質中メチルアセタイトの2水準において酢酸空間時間収率の増加におけるリチウムアイオダ

イド濃度増加の効果を記載している。連続装置からのこのデータはパッチオートクレーブからのデータである図2と関連して読むことができる。

図13に示すとおり高水(8重量%)と低メチルアセテート(1重量%)の条件におけるメタノールカルボニル化反応へのリチウムアイオダイドの影響は図12および図2(パッチ)と比較した場合リチウムアイオダイド0-20重量%の範囲内で比較的小さい(約18%割合増加)と思われた。この差異は主としてちがった図の試験に使ったメチルアセテイトと水濃度の差によるであろう。メチルアセテイトが高くまた水濃度が低い程割合に対するリチウムアイオダイドの影響は大きい。リチウムアイオダイドはRb触媒を安定化するので、精製系における生産量を増すため反応機水濃度を減少することは可能となる。またメチルアセテイト濃度増加と関連して水濃度が減少するならば、図

リチウムアイオダイド濃度において)は図14と15に示されている。両者の場合メチルアセテイトの添加効果は約4乃至5重量%程度まで増加しそのあと稍おちる。(図15)0乃至約3重量%でメチルアセテイト添加のよい効果は著しい。リチウムアイオダイド20重量%使用は10重量%使用よりも良好と思われまた空間時間収率は水8重量%が4重量%に比較して幾分良好である。

図16と17はメチルアイオダイド濃度とロジウム濃度それぞれの増加により予想どおり酢酸空間時間収率が増すことを示している。

図18は反応副成物としての好ましくない2酸化炭素生成へのリチウムアイオダイド、メチルアセテイトおよび水の影響を示している。リチウムアイオダイド16乃至21重量%とメチルアセテイト4重量%を使用した場合の2酸化炭素の生成はリチウムアイオダイド0-25重量%およ

び12(水4重量%、メチルアセテイト4重量%、リチウムアイオダイド0-21重量%;リチウムアイオダイド0-21重量%から23-50%割合増加)および図2(水2-8重量%、メチルアセテイト27重量%およびリチウムアイオダイド2-20%;リチウムアイオダイド2-20重量%から200%割合増加)に示すとおりリチウムアイオダイドによる著しい割合向上が認められる。故にリチウムアイオダイド添加によってこれまで低割合であり触媒不安定がひどいため不可能であった低水と高メチルアセテイトの新濃度範囲(図10)の操業が可能となるのである。更にリチウムアイオダイドによる割合向上の証拠は水濃度が低くまたメチルアセテイトが高い程リチウムアイオダイドの割合向上効果がより大きいことを示す図2で与えられる。

メチルアセテイトの酢酸空間時間収率に及ぼす効果(高

びメチルアセテイト僅か1重量%使用の場合よりもずっと少ない。与えられた反応媒質において含水量の減少は2酸化炭素生成率減少の効果をもつのである。本発明のリチウムアイオダイド又は同等の安定剤の使用によるこの様な2酸化炭素生成の減少はこの様な安定剤の使用によって使用しえた低水反応媒質中の操作の他の予想しない結果である。図19、20、21および22は更に2酸化炭素生成に及ぼす低水濃度(4乃至8重量%)におけるリチウムアイオダイド、メチルアセテイト、およびメチルアイオダイドの個々の影響を示している。図20も種々のリチウムアイオダイド濃度における水素アイオダイドの平衡濃度を示している。

図23はリチウムアイオダイドとリチウムアセテイトの間の反応媒質中にある平衡を示している。



含水量を減少すれば反応媒質のリチウムアセテイト含量は増加する、この効果はメチルアセテイト12重量%ある場合の方が4重量%に比べて大きい。反応媒質の水濃度によるリチウムアイオダイドとリチウムアセテイト間の平衡はついでながら触媒系の作用に何の悪影響もないと発見されている。事実平衡は必要ならばリチウムアセテイト又は他のリチウム塩の添加によって反応媒質のリチウムアイオダイド濃度を増加させるだろう。この平衡のため反応速度に対するリチウムアイオダイドの影響をリチウムアセテイトのそれから区別できるしまた特に低含水量の触媒溶液を用いてリチウムアイオダイドとリチウムアセテイトが共に反応速度を増すことは可能である。しかし重要な事実は一リチウムアセテイト又はリチウムアイオダイドいづれかを添加して最後には両塩の同じ平衡混合物を溶液で与えることである。

図3はバッチ式メタノールカルボニル化反応におけるMeOACの影響を示す図であり縦軸にHOAC STYをとり横軸にMeOACをとっている。

図4はバッチ式メタノールカルボニル化反応におけるMeIの影響を示す図であり縦軸にHOAC STYをとり横軸にMeIをとっている。

図5はバッチ式メタノールカルボニル化反応におけるRhの影響を示す図であり縦軸にHOAC STYをとり横軸にRhをとっている。

図6はバッチ式におけるRh沈殿速度に対する水の影響を示す図であり、縦軸にRh損失をとり横軸にH₂Oをとっている。

図7はバッチ式においてLiIの存在におけるRh沈殿速度を示す図であり縦軸にRh損失をとり横軸にLiIをとっている。

図24と25は連続装置における反応媒質からのロジウム損失の研究結果を示している。図24はリチウムアイオダイド濃度の増加が種々の水濃度とメチルアセテイトのちがった2濃度においてロジウム損失を大きく減少することを示しているが、図25は高水濃度においてロジウム損失が小さいことおよび12重量%の比較的高いメチルアセテイト濃度にするともメチルアセテイト4重量%を用いた場合と比べてロジウム損失が増加することを示している。

4 図面の簡単な説明

図1はメタノールカルボニル化反応に対する水の影響を示す図であり縦軸にHOAC STYをとり横軸にH₂Oをとっている。

図2はバッチ式メタノールカルボニル化反応におけるLiIの影響を示す図であり縦軸にHOAC STYをとり横軸にLiIをとっている。

図8はバッチ式においてLiIのない場合のRh沈殿速度を示す図であり、縦軸に溶液中のRhをとり横軸に時間をとっている。

図9はバッチ式において添加I⁻の存在におけるRhの沈殿速度を示す図であり、縦軸にRh損失をとり横軸に[I⁻]濃度をとっている。

図10は連続方式におけるメタノールカルボニル化反応に対する水の影響を示す図であり縦軸にHOAC STYをとり横軸にH₂Oをとっている。

図11は連続方式におけるメタノールカルボニル化反応に対する水の影響を示す図であり縦軸にHOAC STYをとり横軸にH₂Oをとっている。

図12は連続方式におけるメタノールカルボニル化反応に対するLiIの影響を示す図であり縦軸にHOAC STYをとり横軸にLiIをとっている。

図13は連続方式におけるメタノールカルボニル化反応に対するLiIの影響を示す図であり縦軸にHOAC STYをとり横軸にLiIをとっている。

図14と15は共に連続方式におけるメタノールカルボニル化反応に対するMeOACの影響を示す図であり、縦軸にHOAC STYをとり横軸にMeOACをとっている。

図16は連続方式におけるメタノールカルボニル化反応に対するMeIの影響を示す図であり、縦軸にHOACをとり横軸にMeIをとっている。

図17は連続方式におけるメタノールカルボニル化反応に対するRhの影響を示す図であり縦軸にHOACをとり横軸にRhをとっている。

図18は連続方式におけるメタノールカルボニル化反応における水の影響を示す図であり、縦軸にHOAC STYのCO₂ STYをとり、横軸に水をとっている。

図19および20は共に連続方式におけるメタノールカルボニル化反応に対するLiIの影響を示す図であり、縦軸にHOAC STYのCO₂ STYをとり、横軸にLiIをとっている。

図21は連続方式におけるメタノールカルボニル化反応に対するMeOACの影響を示す図であり、縦軸にHOAC STYのCO₂ STYをとり、横軸にMeOACをとっている。

図22は連続方式におけるメタノールカルボニル化反応に対するMeIの影響を示す図であり、縦軸にHOAC STYのCO₂ STYをとり、横軸にMeIをとっている。

図23は連続方式におけるLiI/LiOAC平衡に対するH₂Oの影響を示す図であり、縦軸にLiOACをとり横軸に水をとっている。

図24は連続方式におけるLiI存在のものとRh損失割合を示す図であり、縦軸にRh損失をとり横軸にLiIを

とっている。

図25は連続方式におけるロジウム損失速度に対する水の影響を示す図であり、縦軸にRh損失をとり横軸に水をとっている。

特許出願人 セラニーズ コーポレーション

代理人 弁理士 斉 藤 武 彦

川 瀬 良 治

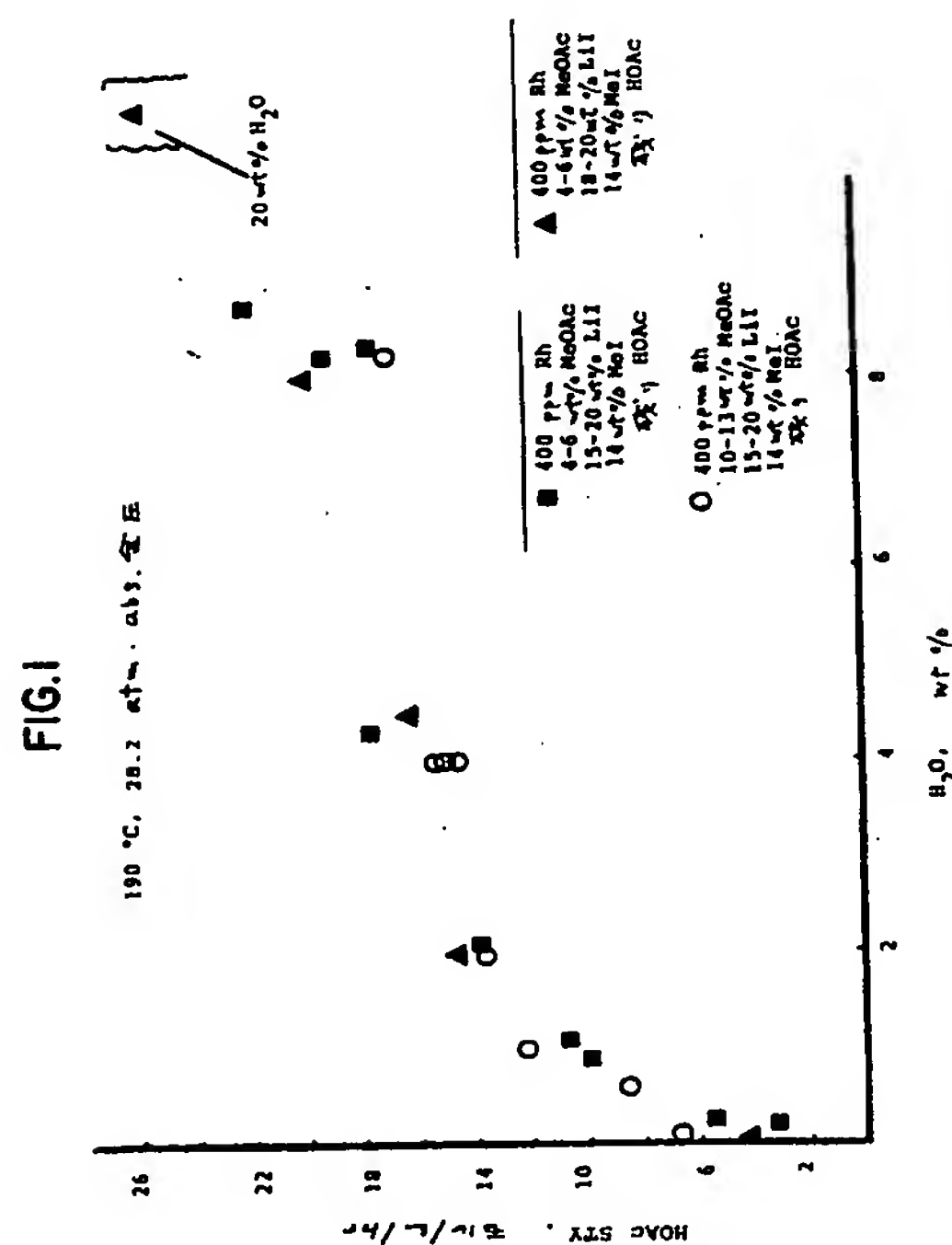


FIG.2

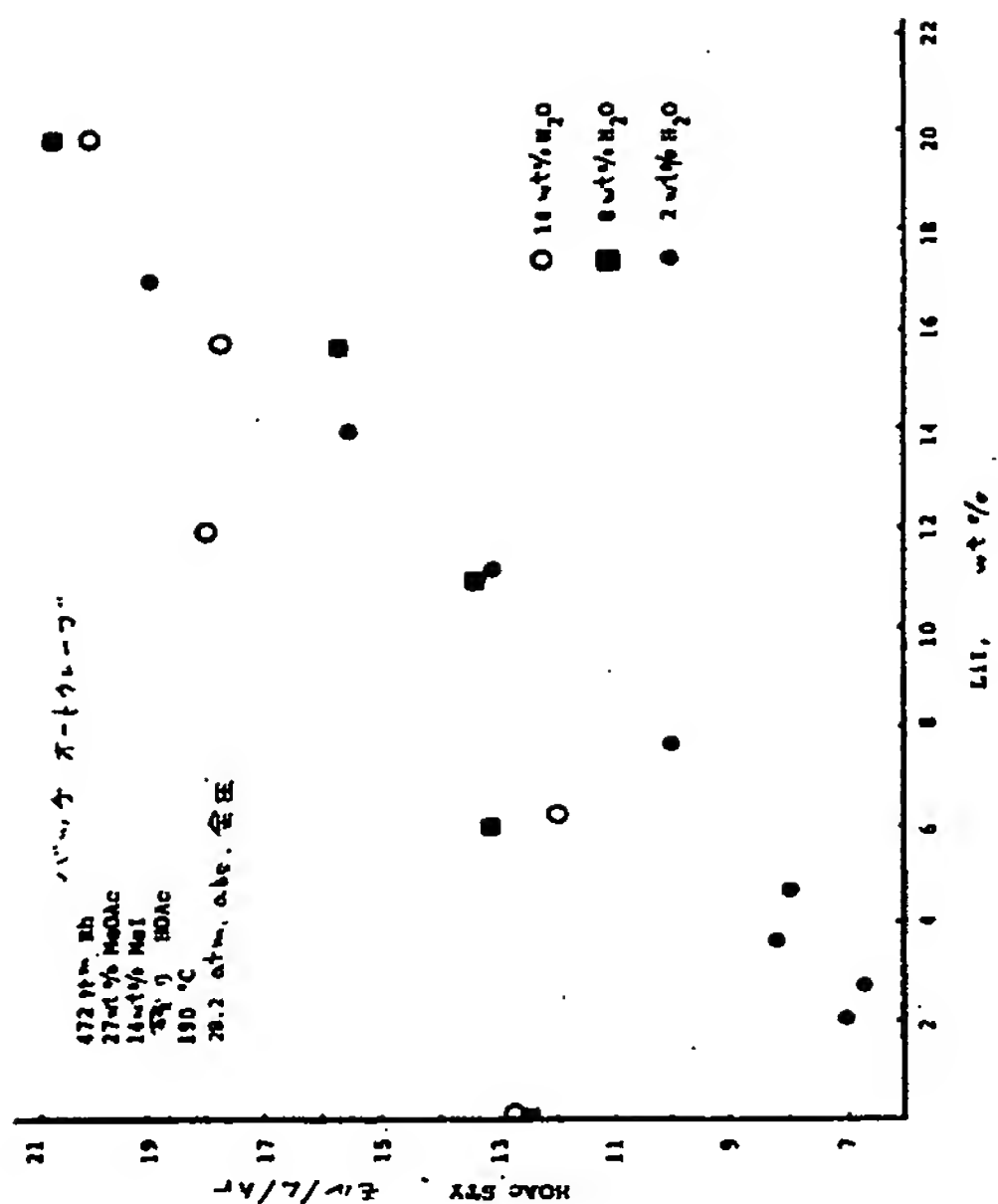


FIG.3

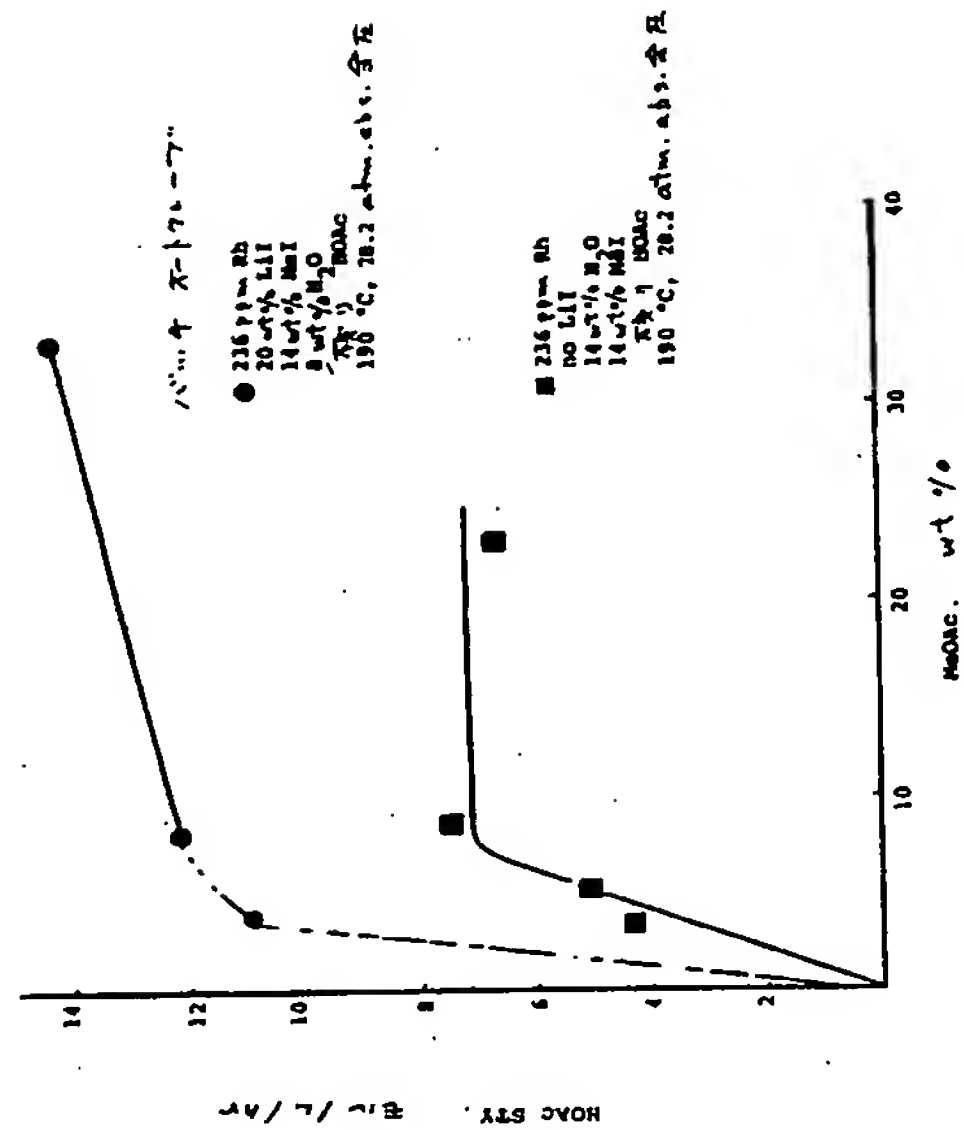


FIG.4

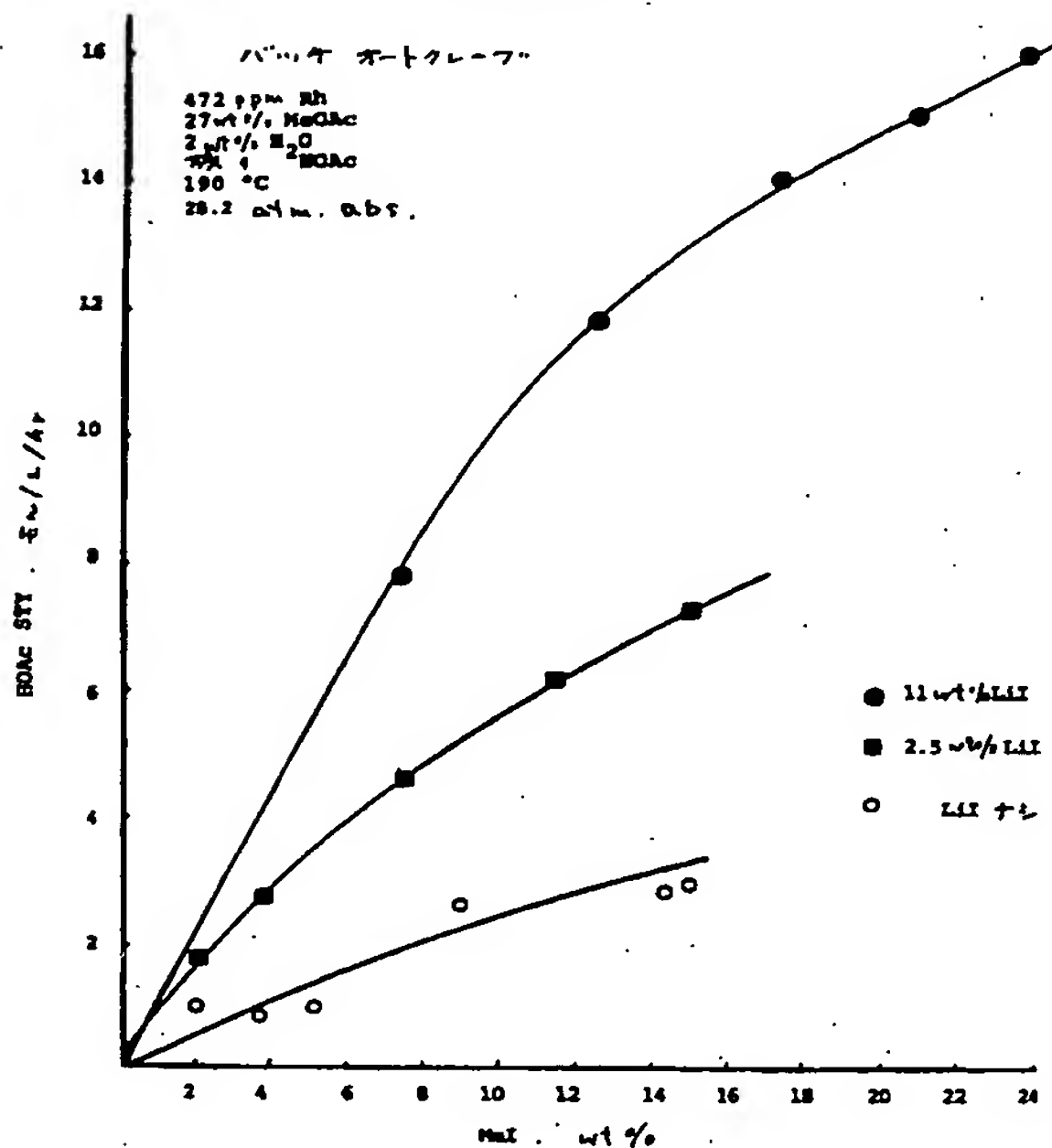


FIG.5

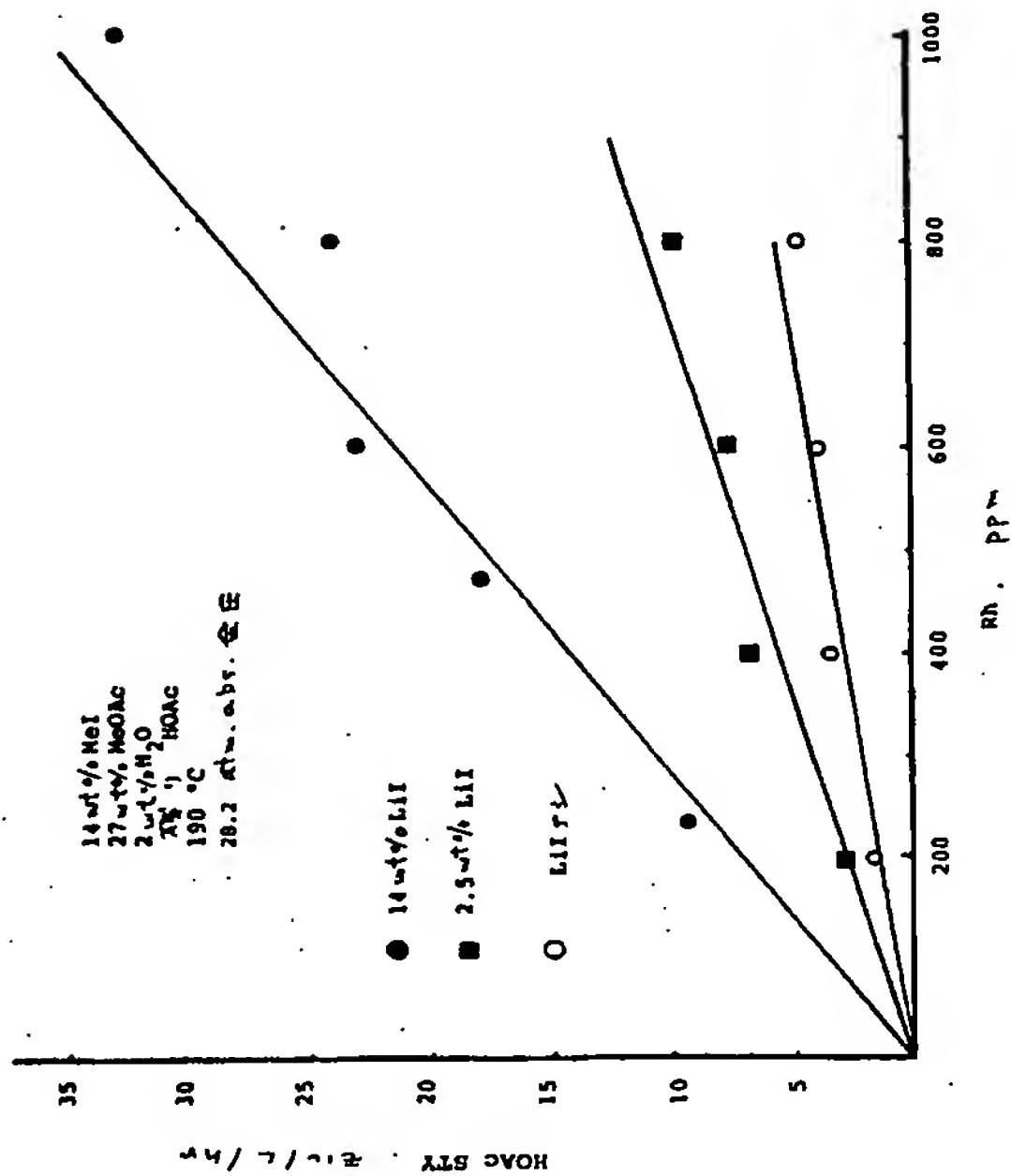


FIG.10

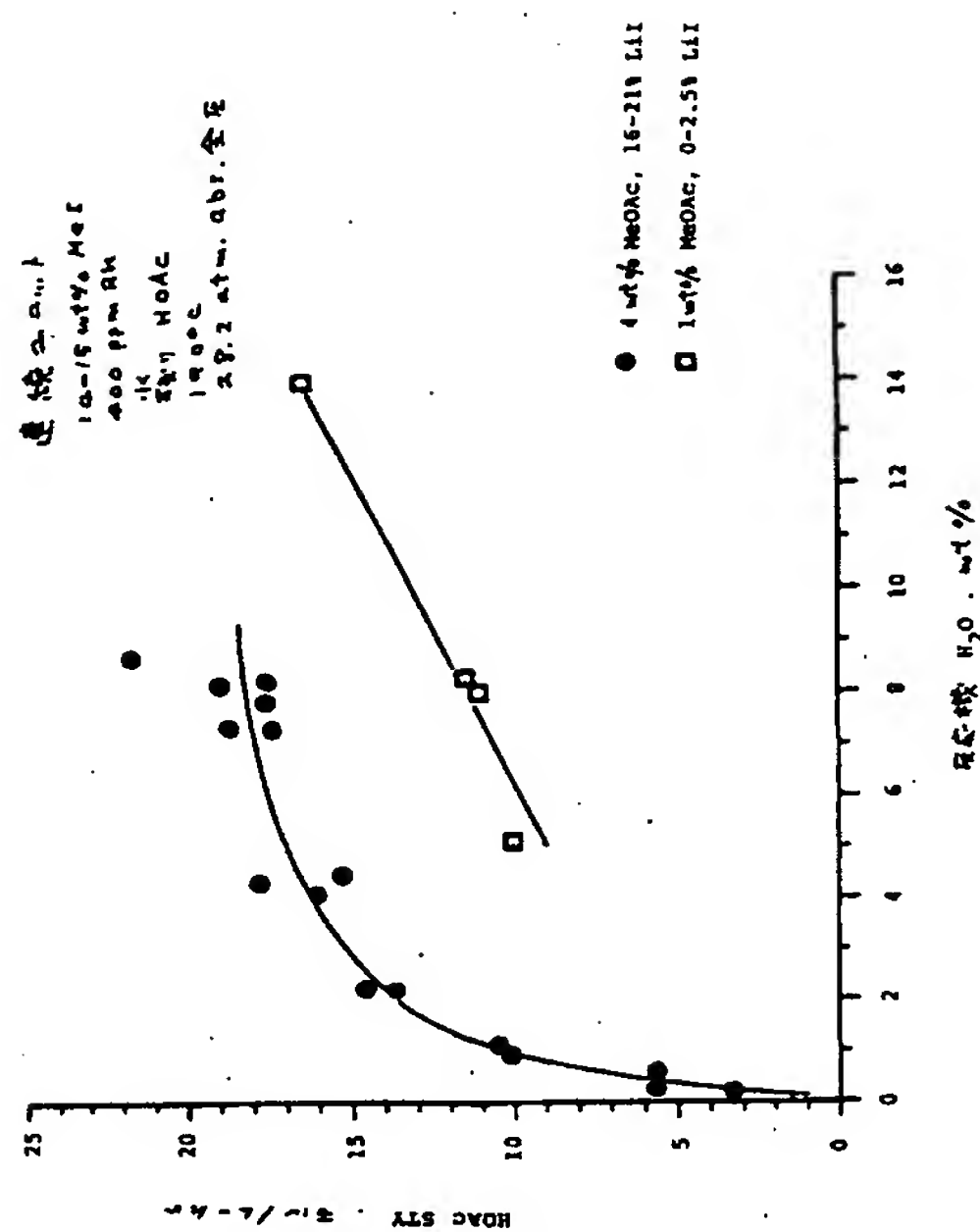


FIG.12

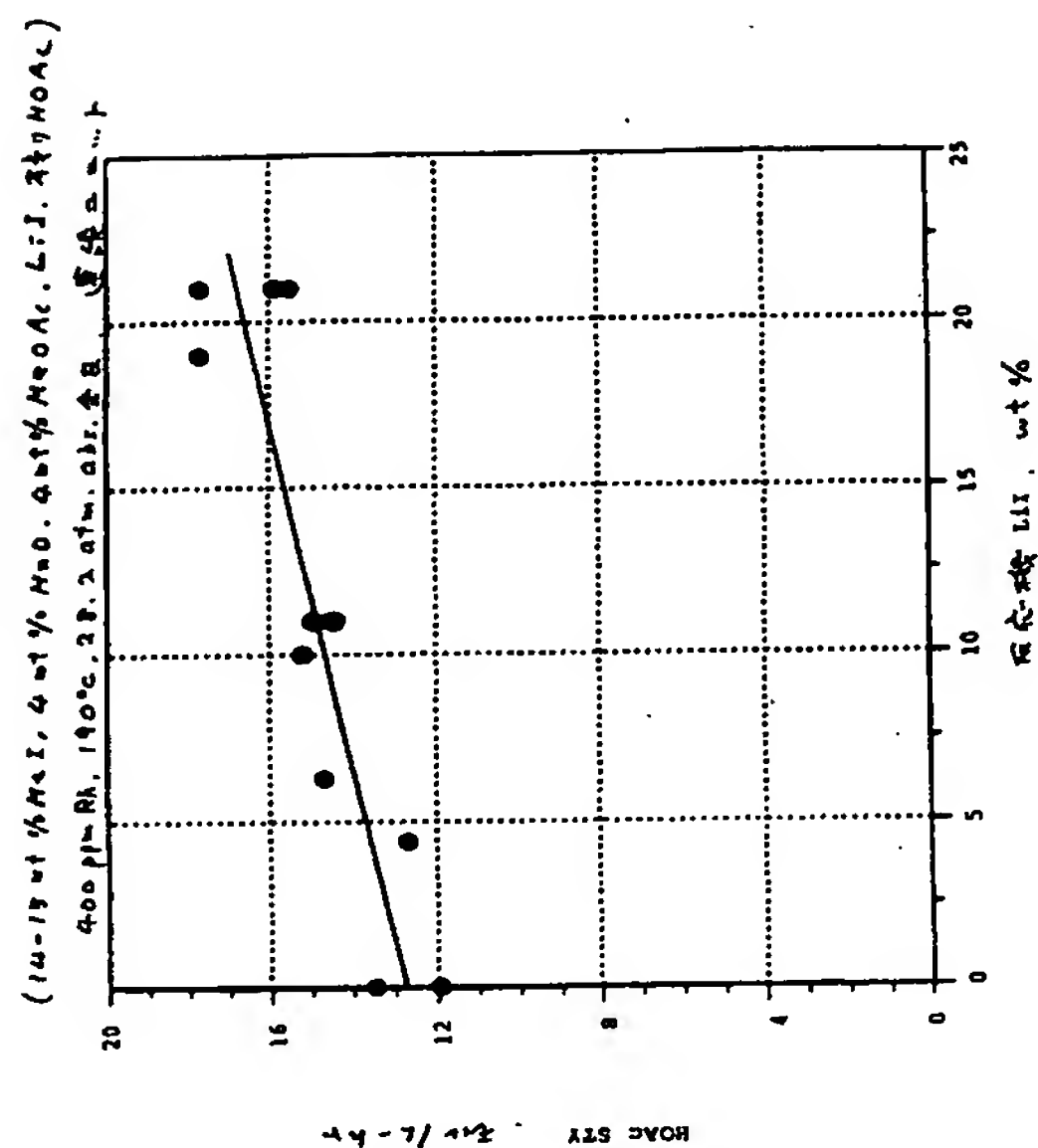


FIG.13

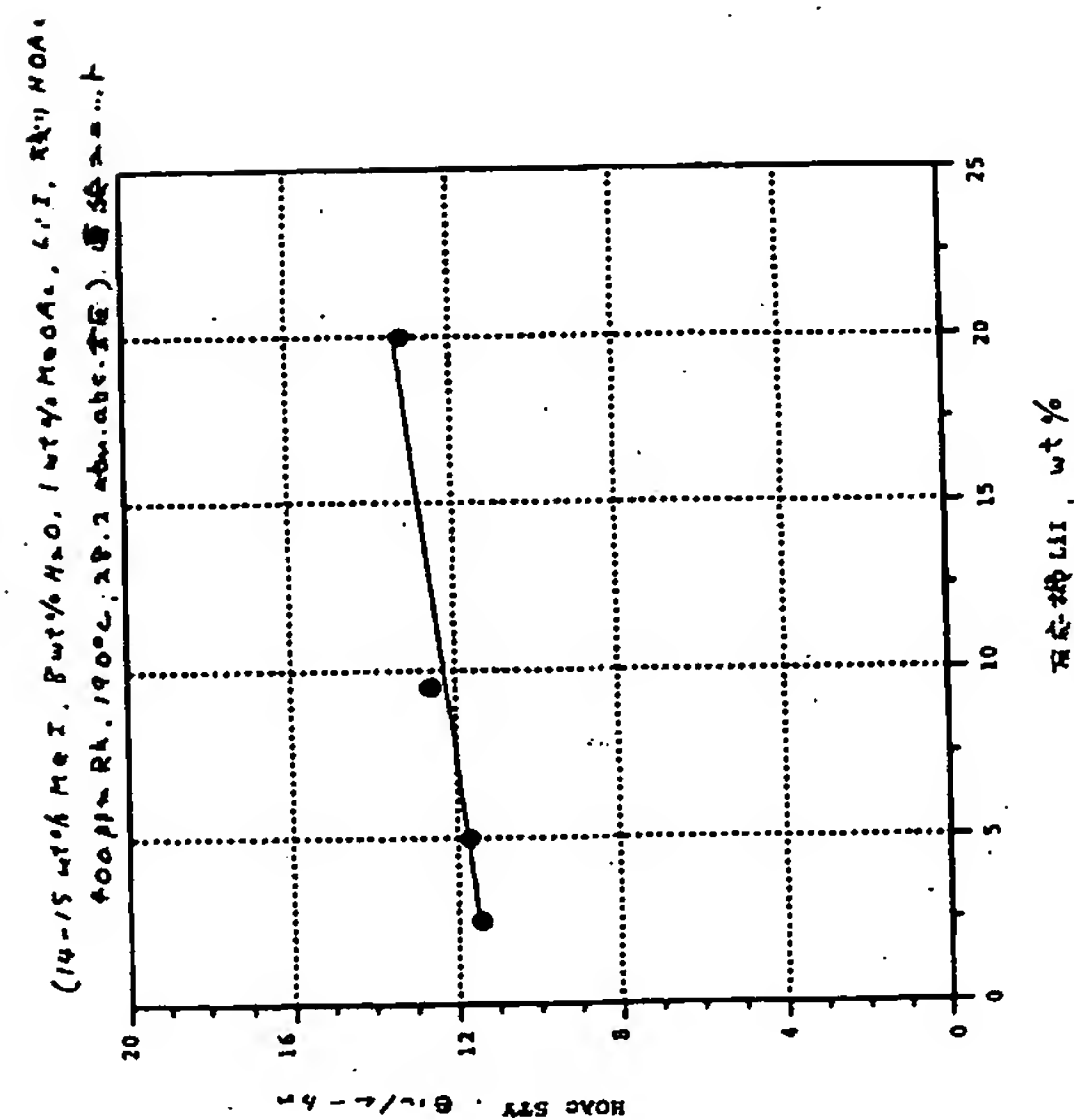


FIG.11

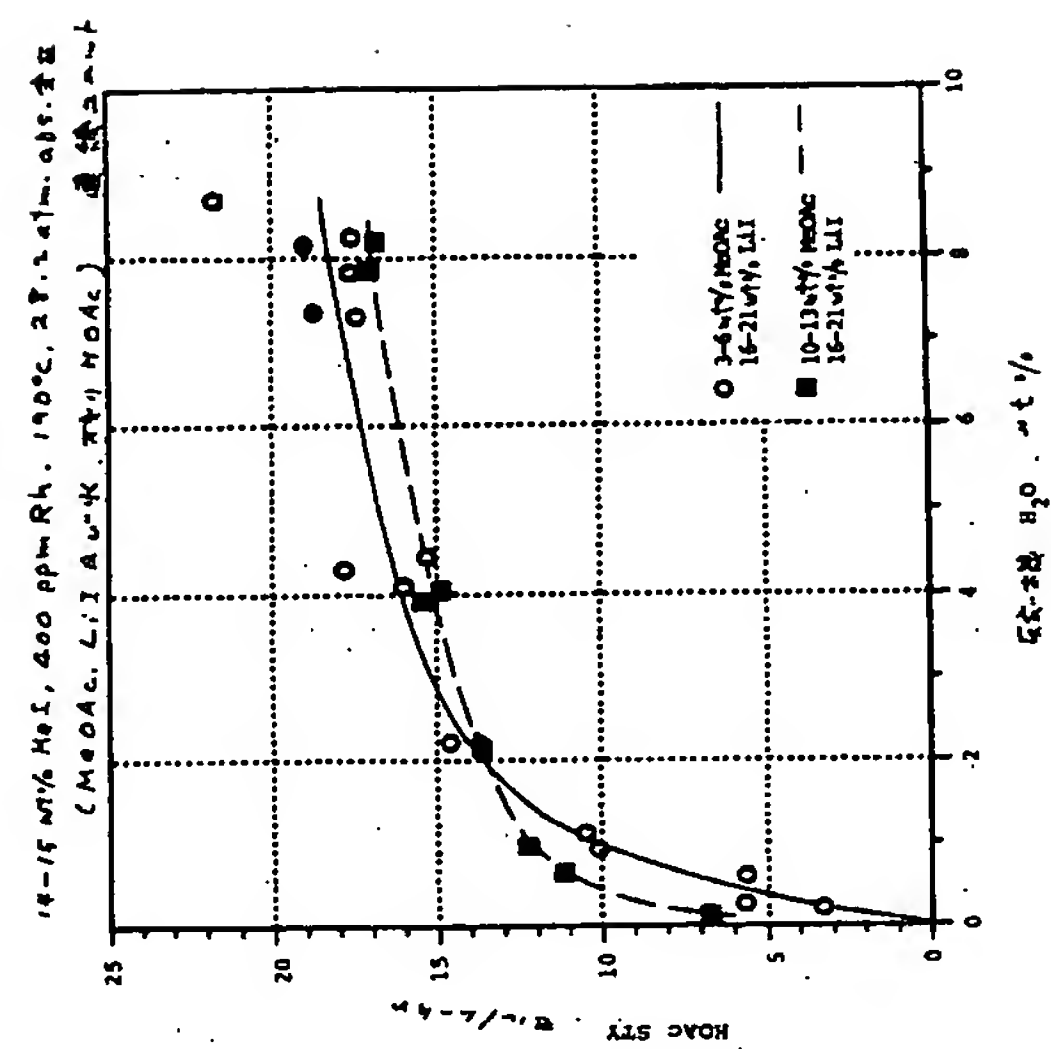


FIG.16

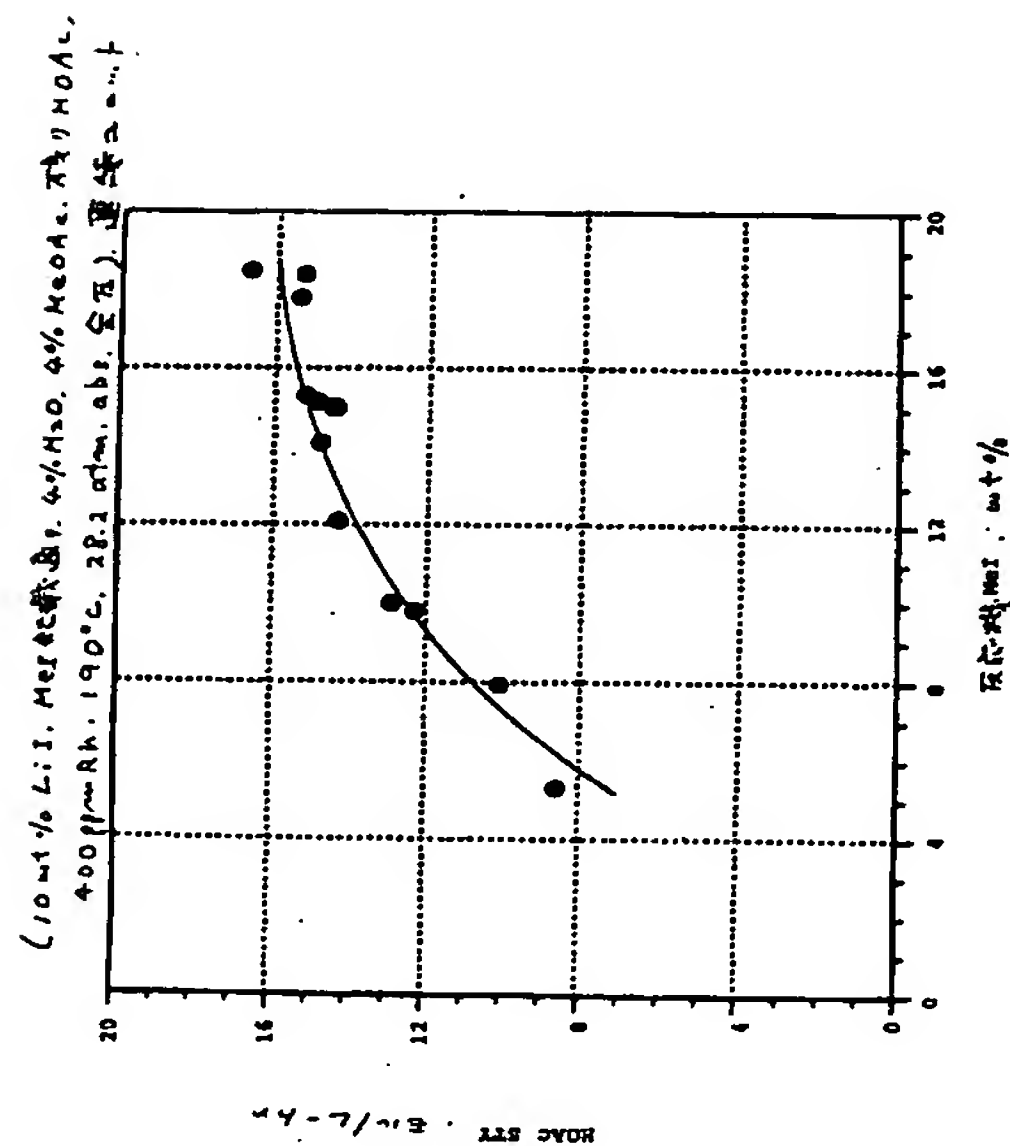


FIG.14

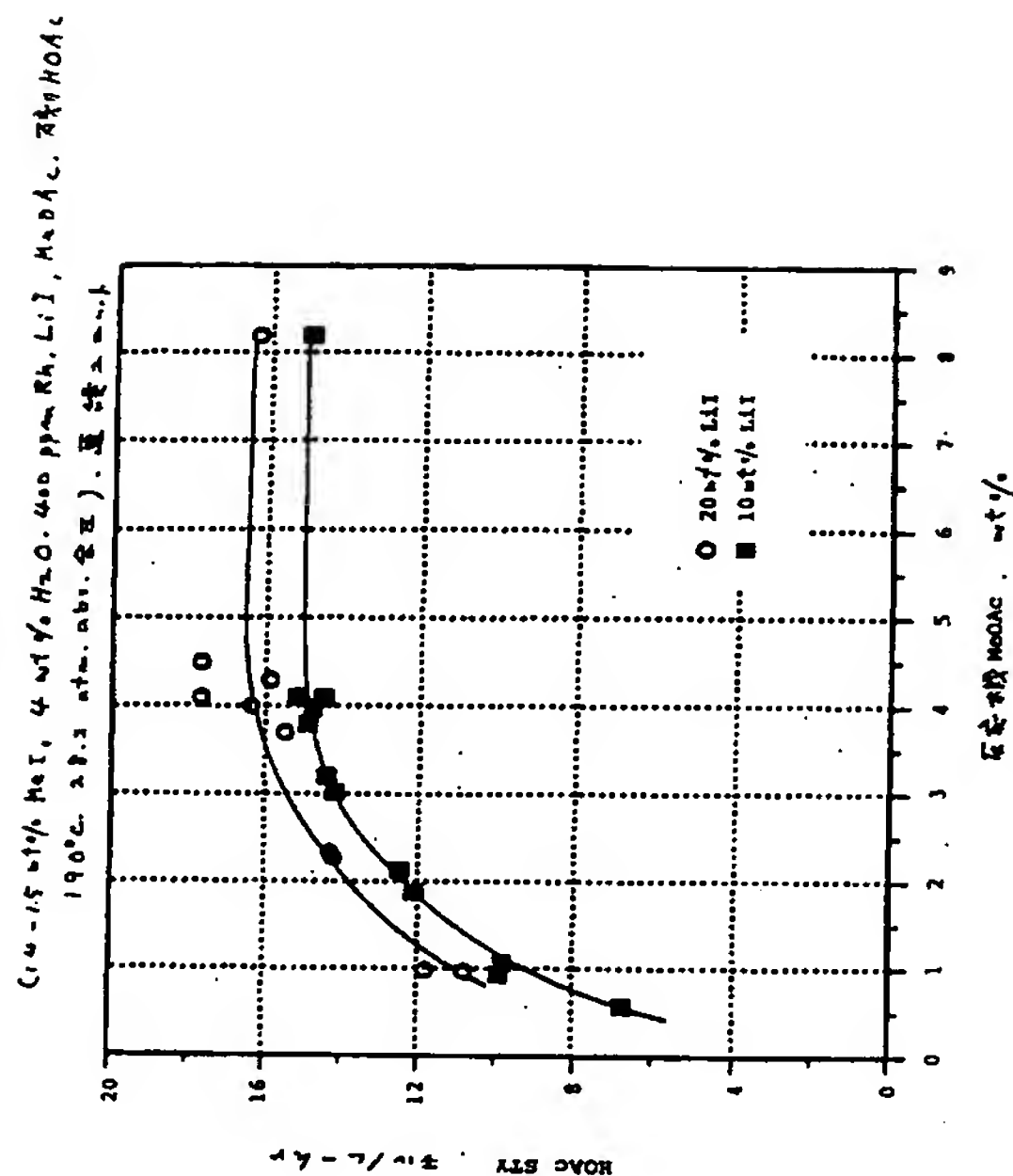


FIG.17

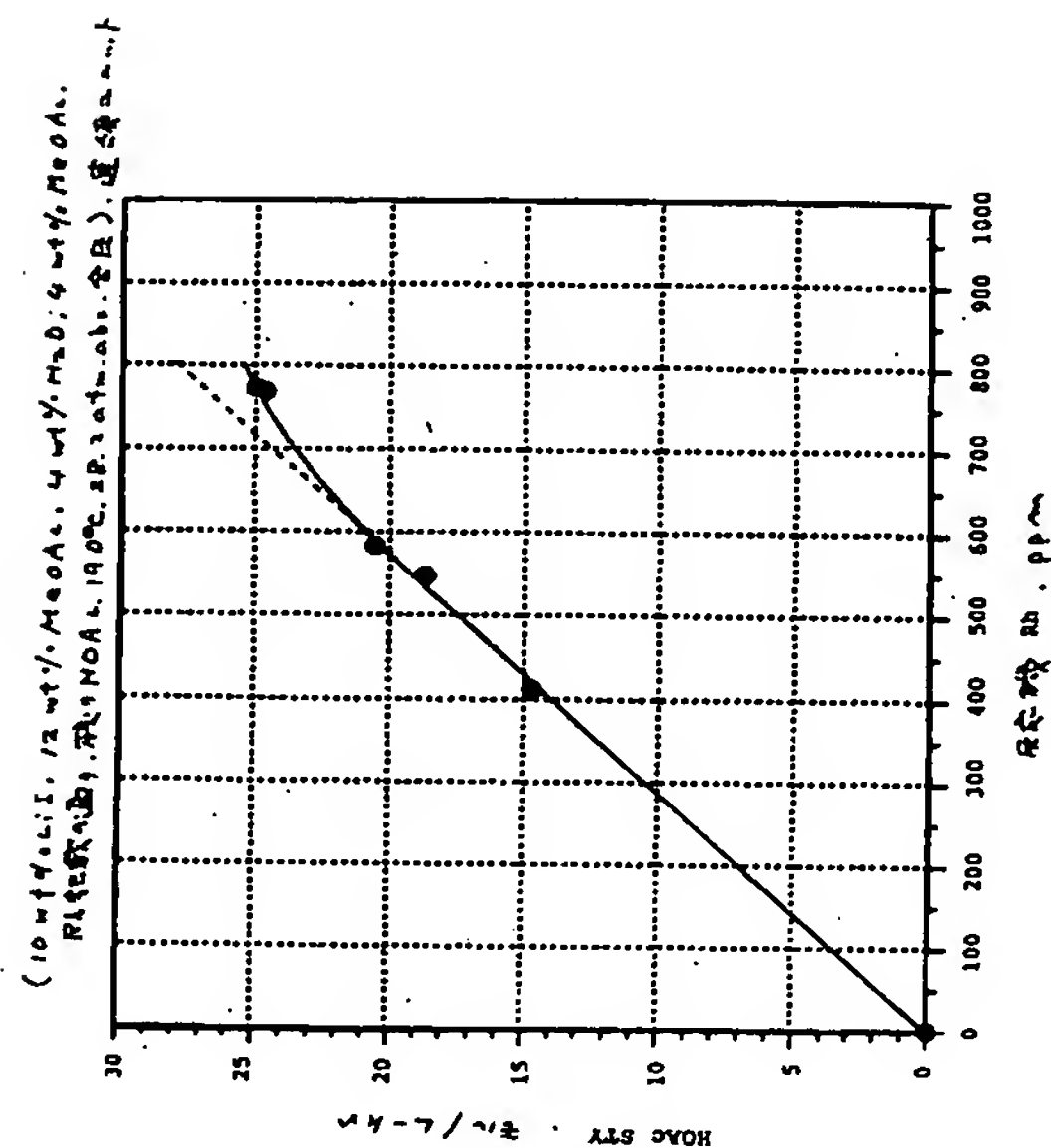


FIG.15

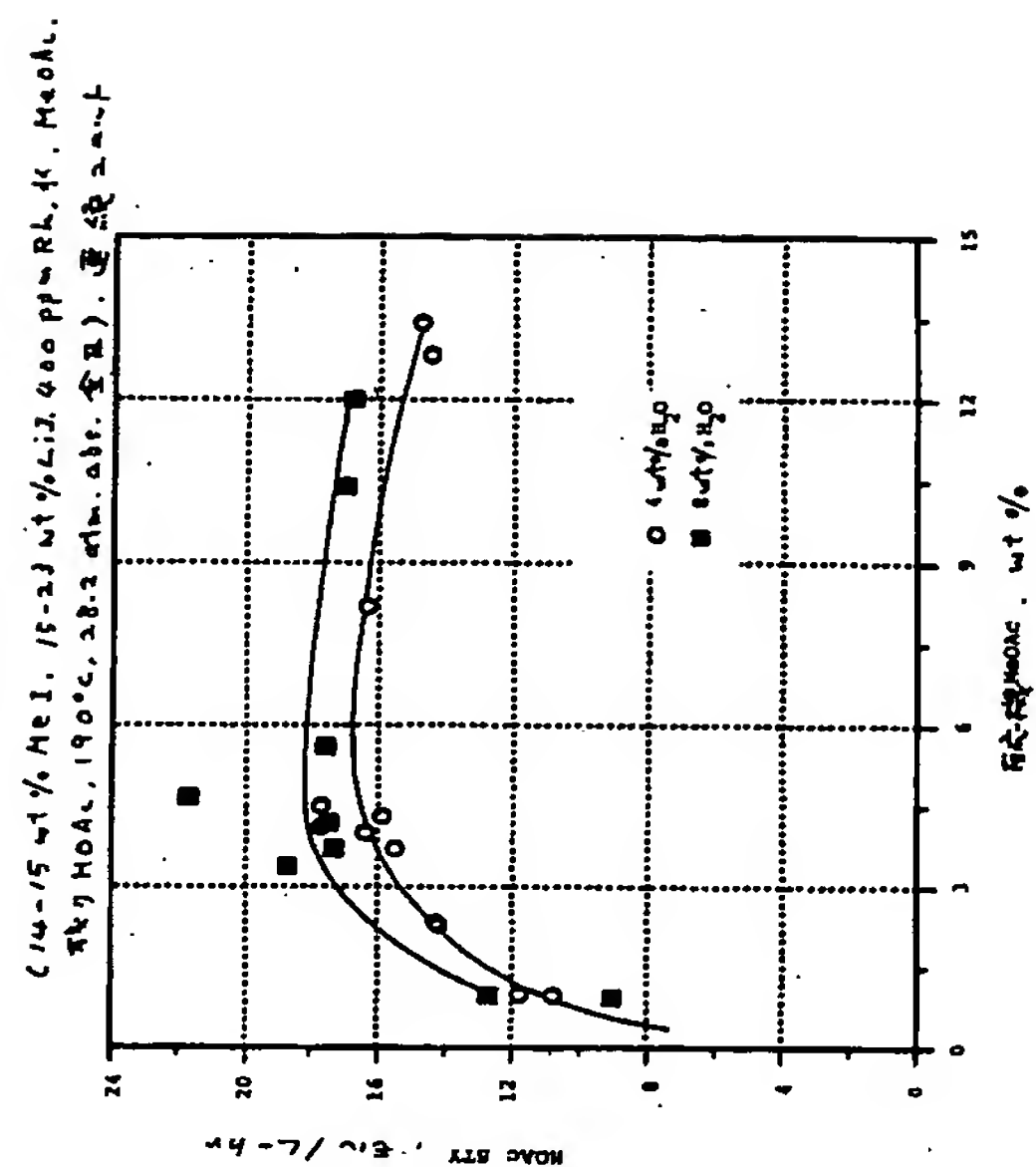


FIG.18

(14-15 wt% MeI, 400 ppm Rh, 190°C, 28.2 atm. abs. 全高)
(MeOAc, LiI 水に溶解し、残りの MeOAc) 連続運転

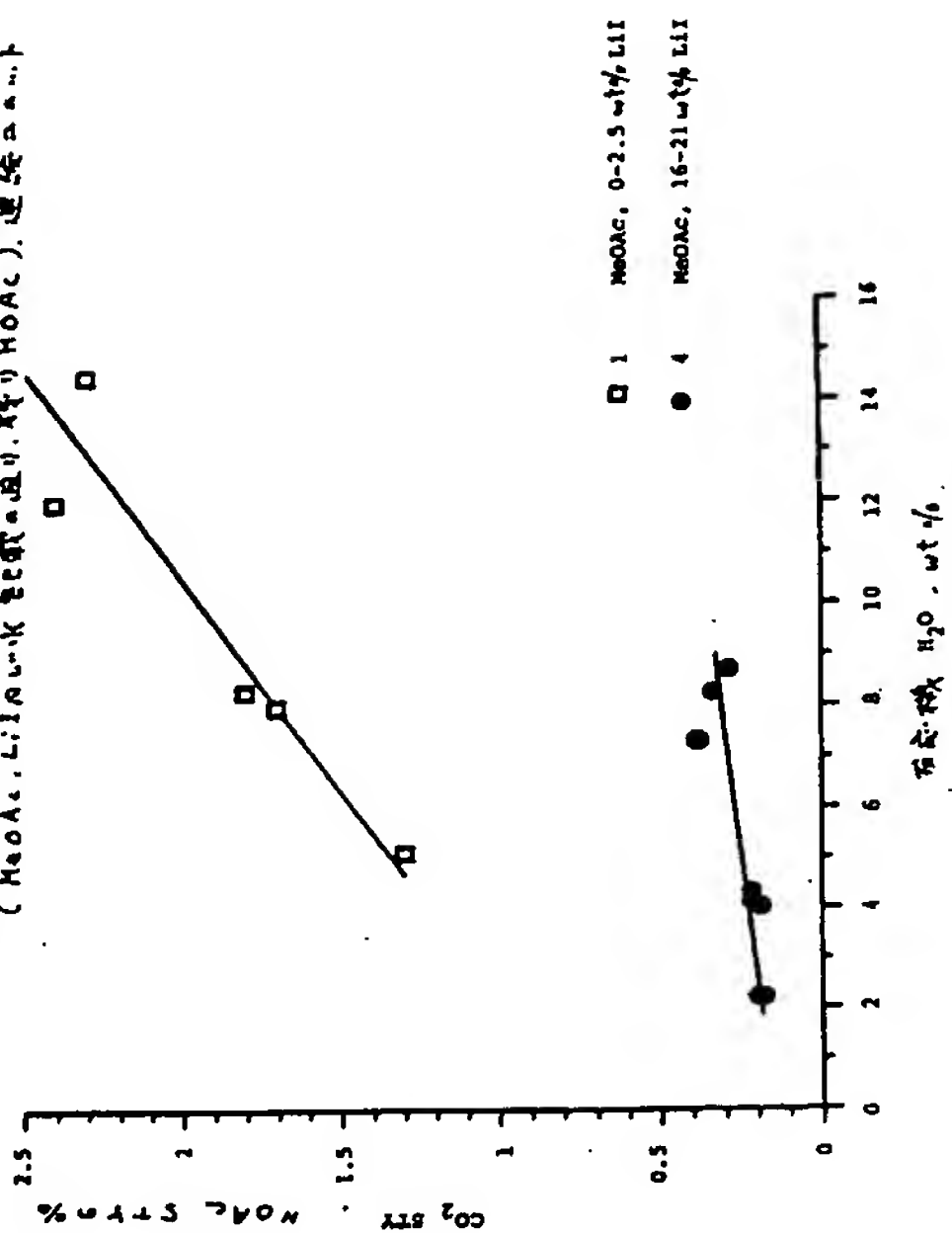


FIG.19

(14-15 wt% MeI, 4 wt% H₂O, 4 wt% MeOAc, LiI 水に溶解し、
残りの HOAc, 400 ppm Rh, 190°C, 28.2 atm. abs. 全高) 連続運転

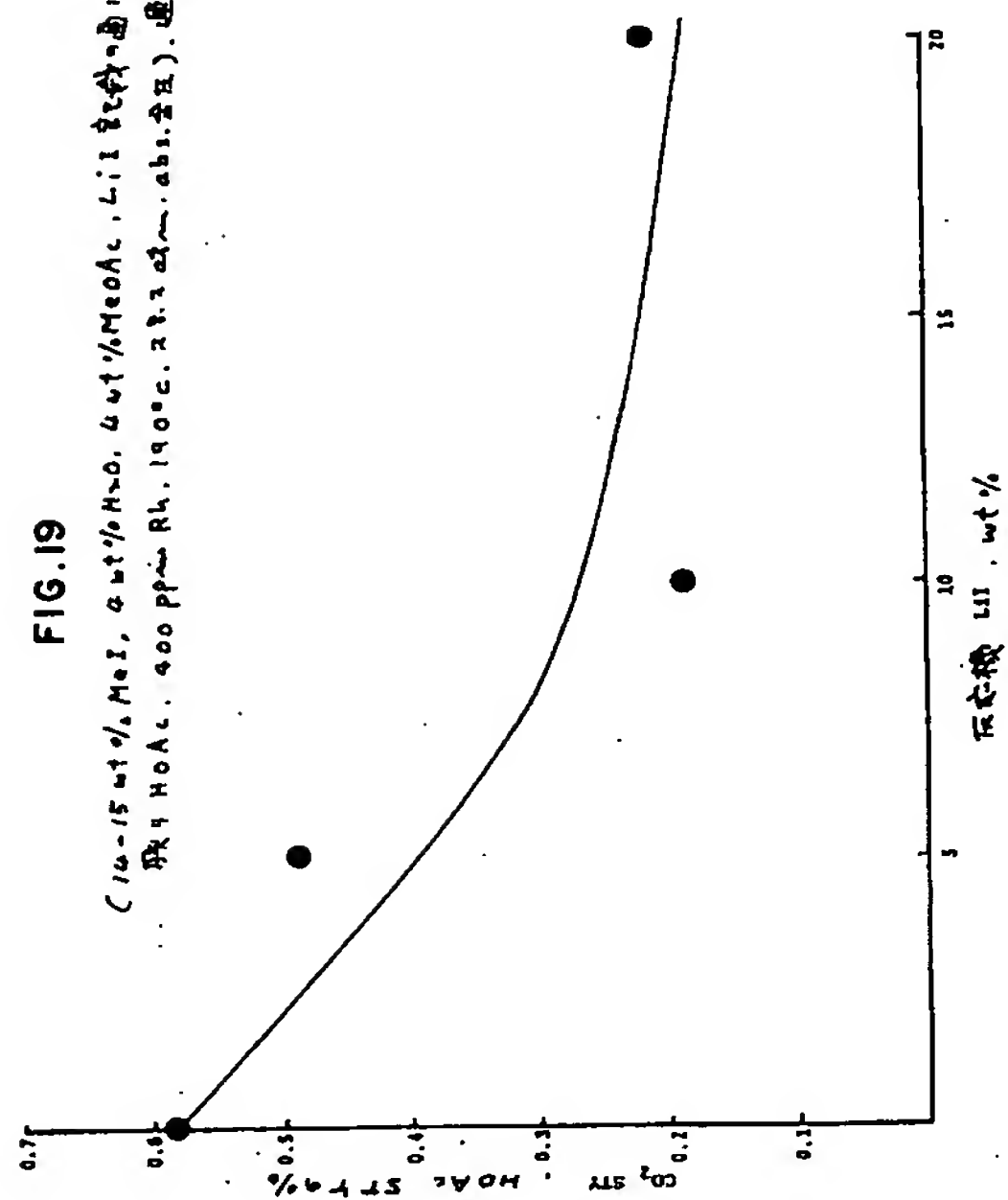


FIG.20

(14-15 wt% MeI, 8 wt% H₂O, 1 wt% MeOAc, LiI 水に溶解し、
残りの HOAc, 400 ppm Rh, 190°C, 28.2 atm. abs. 全高) 連続運転

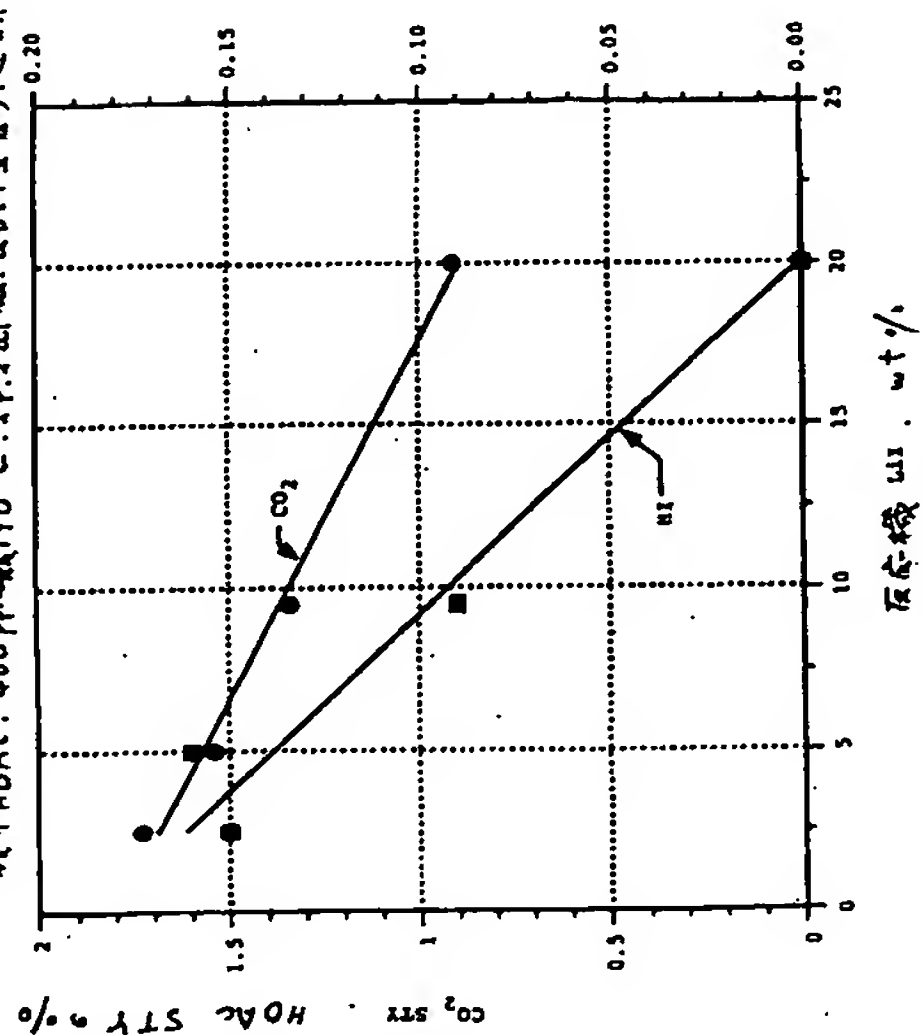


FIG.21

(14-15 wt% MeI, 4 wt% H₂O, MeOAc 水に溶解し、
400 ppm Rh, 28.2 atm. abs. 全高) 連続運転

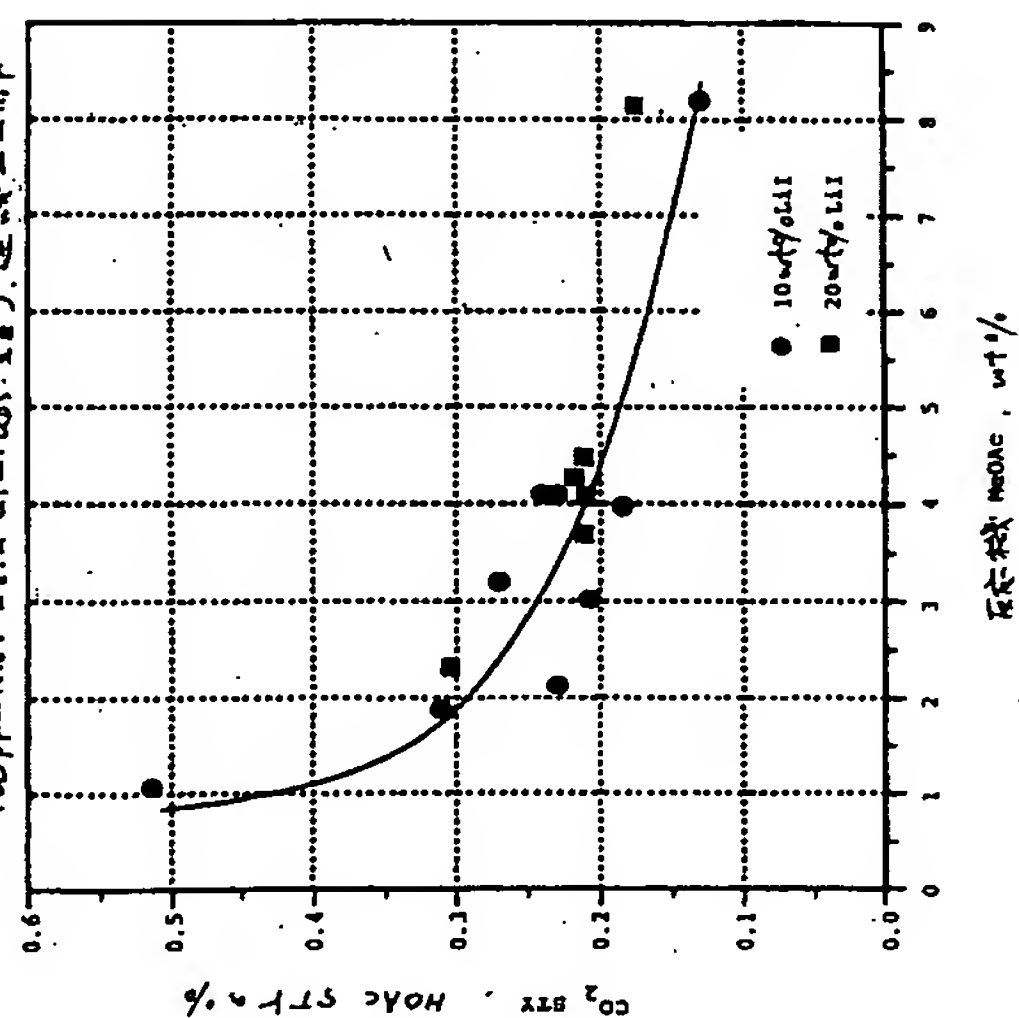


FIG. 24

(14-15 wt% MeI, LiI, MeOH-MeOHAc 組成物, 300-600ppm Rh, 28.2 atm, abs. 全圧). 連続運転

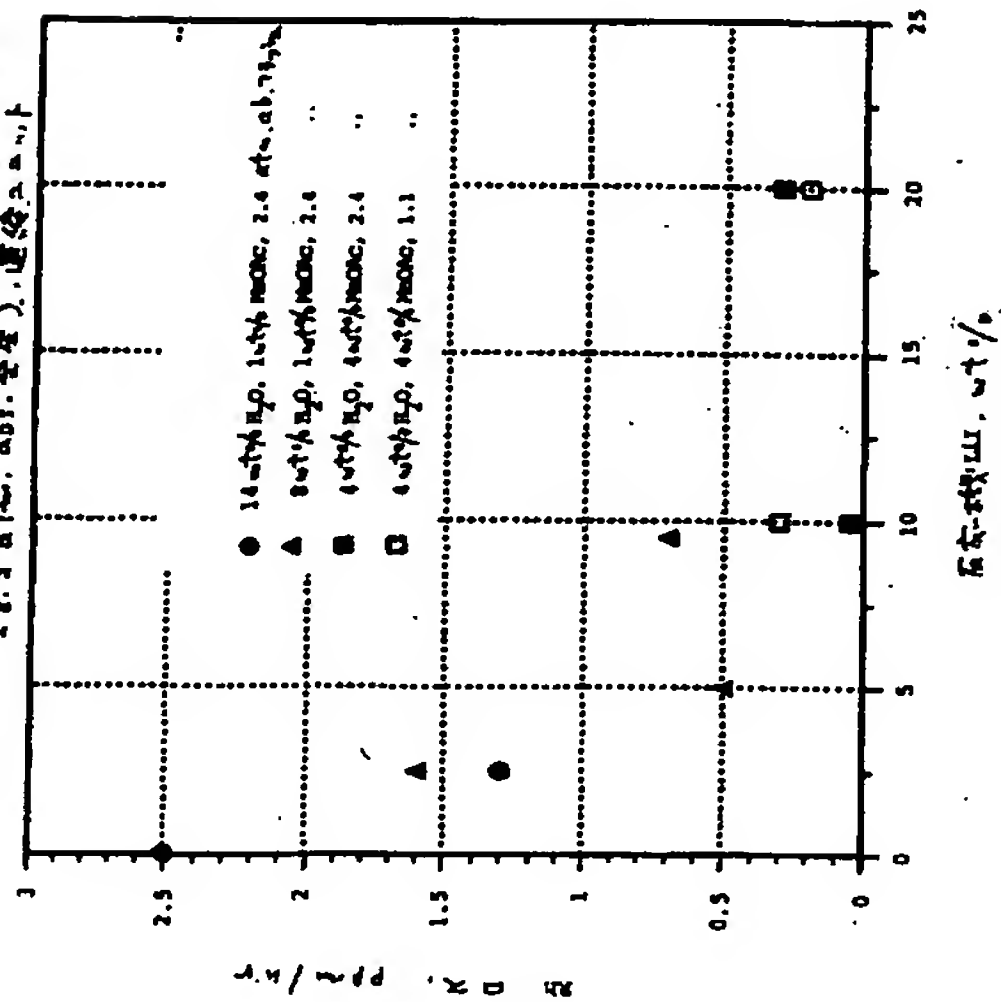


FIG. 22

(10 wt% LiI, MeI 組成物, 4 wt% H₂O, 4 wt% MeOHAc, 300-600ppm Rh, 190°C, 28.2 atm, abs. 全圧). 連続運転

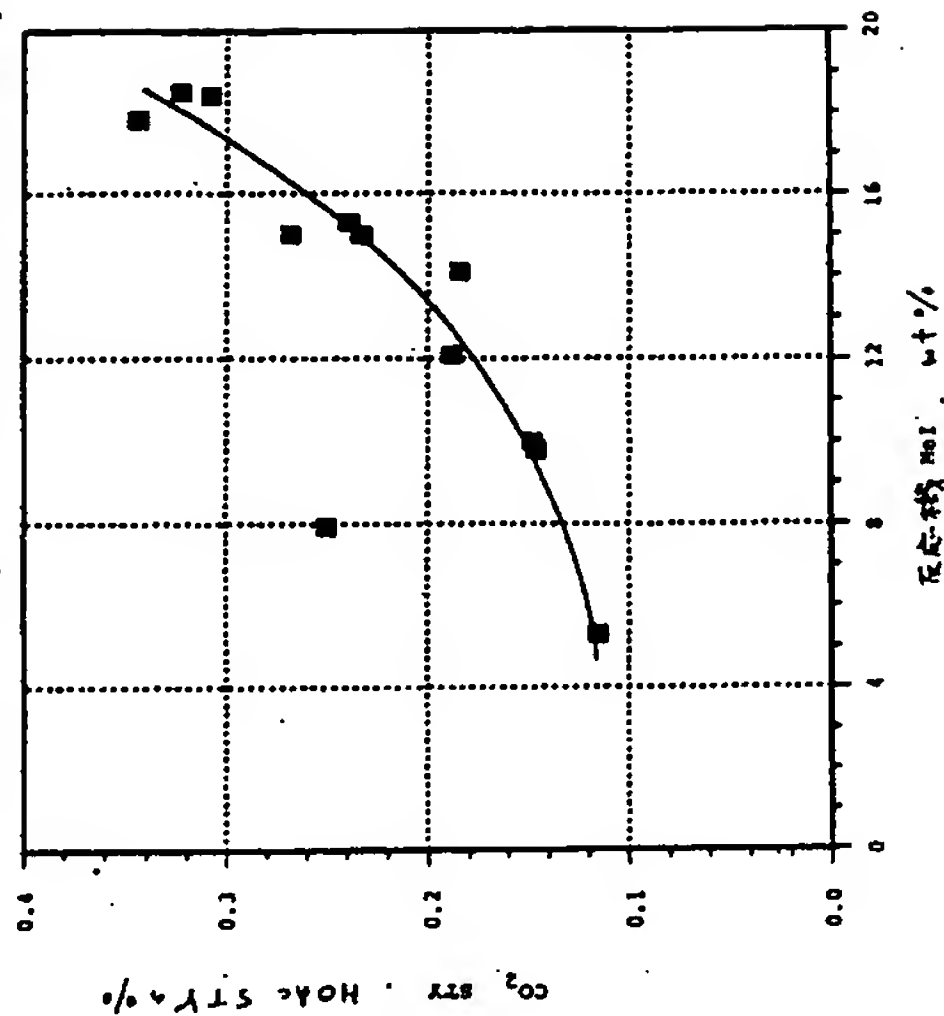


FIG. 25

(20 wt% LiI, 14-15 wt% MeI, MeOH-MeOHAc 組成物, 300-600ppm Rh, 190°C, 28.2 atm, abs. 全圧). 連続運転

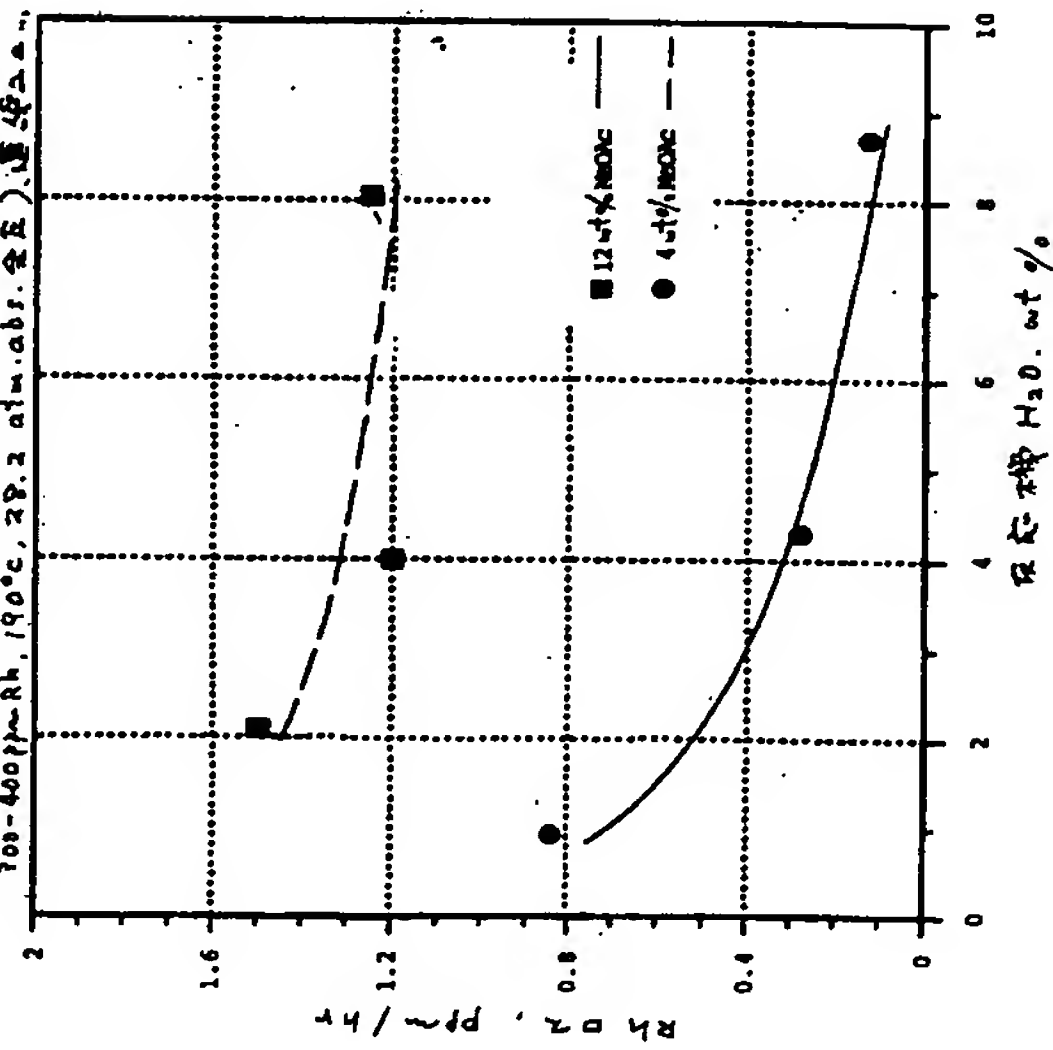
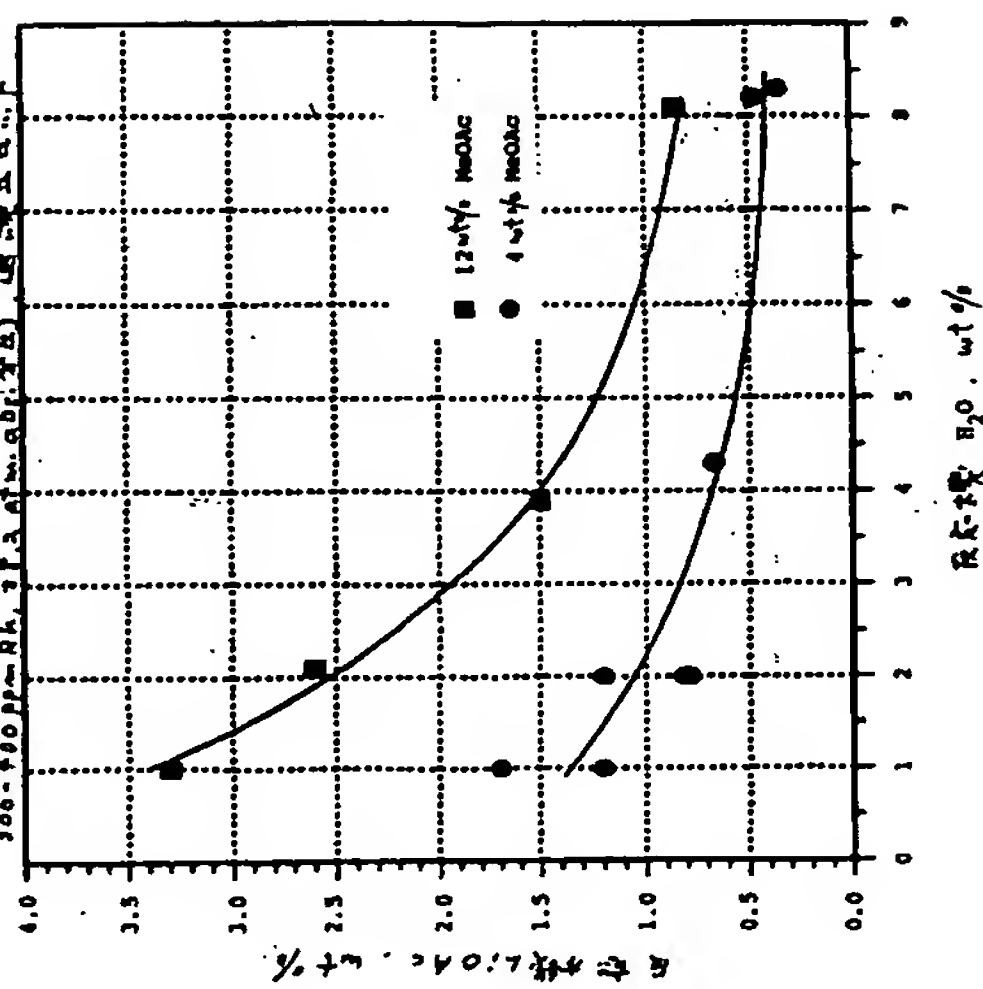


FIG. 23

(10 wt% LiI, 14-15 wt% MeI, MeOH-MeOHAc 組成物, 300-600ppm Rh, 190°C, 28.2 atm, abs. 全圧). 連続運転



第1頁の続き

⑤ Int. Cl. 4

識別記号

室内整理番号

C 07 C 51/12

8318-4H

優先權主張

③②1985年2月8日③③米国(U S)④④699525

⑦2 発 明 者

ジェームス エス エ アメリカ合衆国テキサス州 コーパス クリステイ クレ
ルダー ストウイック 5005